

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 006.91:537.82:543.55

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-123-135>



Растворы азотной кислоты как основа стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей

М. О. Уранбаев  , М. В. Окрепилов , М. В. Беднова , А. А. Неклюдова 

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 m.o.uranbaev@vniim.ru

Аннотация: Метрологическое обеспечение анализаторов жидкости кондуктометрических в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей требует применения стандартных образцов утвержденного типа. Анализ сведений об утвержденных типах стандартных образцов в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений выявил отсутствие стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей утвержденного типа с аттестованными значениями свыше 20 См/м.

Для создания опытных образцов требовалось определить исходный материал: авторы выдвинули гипотезу, что за основу стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей можно взять растворы азотной кислоты. В статье представлены материалы исследования метрологических характеристик водных растворов азотной кислоты для их дальнейшего применения в качестве исходного материала при разработке стандартных образцов, применяемых для передачи единицы удельной электрической проводимости жидкостей анализаторам жидкости кондуктометрическим.

Итогом исследования стала разработка опытных образцов растворов азотной кислоты с номинальной величиной удельной электрической проводимости 35, 50, 85 См/м и последующая оценка их аттестованного значения с определением доверительных границ относительной погрешности.

Исследованные растворы азотной кислоты могут быть использованы при передаче единицы удельной электрической проводимости жидкостей от рабочего эталона 1-го и 2-го разрядов средствам измерений методом прямых измерений. Материалы исследования могут стать основой будущего совершенствования ГЭТ 132-2018 в части расширения диапазона измерений от 50 до 100 См/м.

Материалы статьи адресованы метрологам, занятым поверкой, калибровкой и испытаниями в целях утверждения типов анализаторов жидкости кондуктометрических. Опубликованный обзор литературных данных может быть полезен специалистам профильных институтов.

Ключевые слова: удельная электрическая проводимость, стандартный образец, анализаторы жидкости кондуктометрические, водные растворы кислот, передача единицы

Принятые сокращения: АЖК – анализаторы жидкости кондуктометрические; ГПС – Государственная поверочная схема; ОСКО – относительное среднеквадратическое отклонение; СИ – средства измерений; СО – стандартный образец; УЭП – удельная электрическая проводимость; ФГИС «Аршин» – подсистема «Аршин» Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений.

Для цитирования: Растворы азотной кислоты как основа стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей / М. О. Уранбаев [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 123–135. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-123-135>

Статья поступила в редакцию 12.02.2025; одобрена после рецензирования 18.04.2025; принята к публикации 25.06.2025.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Nitric Acid Solutions as a Basis for Reference Materials of Specific Electrical Conductivity of Liquids

Maksim O. Uranbaev  , Mikhail V. Okrepilov , Maria V. Bednova ,
Anastasiya A. Neklyudova 

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
 m.o.uranbaev@vniim.ru

Abstract: Metrological support of conductometric liquid analyzers in accordance with the State Verification Schedule for Means of Measuring Specific Conductivity of Liquids requires the use of certified reference materials. Analysis of information on certified reference materials in the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements revealed the absence of reference materials of specific electrical conductivity of certified liquids with certified values over 20 S/m.

It was necessary to determine the source material for developing test samples: the authors hypothesized that nitric acid solutions can be used as the basis for reference materials of specific electrical conductivity of liquids. The article presents the materials of the study of the metrological characteristics of aqueous solutions of nitric acid for their further use as a initial material in the development of reference materials used to transfer the unit of specific electrical conductivity of liquids to conductometric liquid analyzers.

The result was the development of test samples of nitric acid solutions with a nominal value of specific electrical conductivity of 35, 50, 85 S/m and the subsequent assessment of their certified value, and the determination of the confidence limits of the relative error.

The studied nitric acid solutions can be used to transfer the unit of specific electrical conductivity of liquids from the working standard of the 1st and 2nd categories to measuring instruments using the direct measurement method. The research materials can form the basis for future improvement of GET 132-2018 in terms of expanding the measurement range from 50 to 100 S/m.

The article is addressed to metrologists engaged in verification, calibration and testing for approval of types of conductometric liquid analyzers. The published review of literary data may be useful for specialists of specialized institutes.

Keywords: specific electrical conductivity, reference material, conductometric liquid analyzers, aqueous solutions of acids, transfer of units

Abbreviators used: SVS – State verification schedule; RSD – relative standard deviation; MI – measuring instruments; RM – reference material; SEC – specific electrical conductivity; FSIS “Arshin” – “Arshin” subsystem of the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements.

For citation: Uranbaev M. O., Okrepilov M. V., Bednova M. V., Neklyudova A. A. Nitric acid solutions as a basis for reference materials of specific electrical conductivity of liquids. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):123–135. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-123-135>

The article was submitted 12.02.2025; approved after reviewing 18.04.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

Метрологическое обеспечение АЖК регламентировано ГПС для СИ УЭП жидкостей, во главе которой находится ГЭТ 132-2018¹. СИ с измерительным каналом УЭП представлены как портативные, лабораторные, промышленные, а также в составе многопараметрических анализаторов жидкостей. Кондуктометры широко применяются, например, в энергетике [1–4], медицине, тяжелой и оборонной промышленности, служат для мониторинга окружающей среды [5–6].

ФГИС «Аршин» содержит 19 типов СО УЭП жидкостей в интервале аттестованных значений от $1 \cdot 10^{-12}$ до 20 См/м (табл. 1), из которых статус действующих имеют 14 типов СО. Таким образом, СО УЭП жидкостей утвержденного типа с аттестованными значениями свыше 20 См/м на рынке отсутствуют. Процедура поверки АЖК осуществляется в соответствии с методиками поверки, установленными при испытаниях средств измерений в целях утверждения их типа. Для части АЖК установленные в качестве методики поверки ГОСТ Р 8.722-2010² и ГОСТ 8.292-2013³ регламентируют поверку в диапазоне УЭП ниже $1 \cdot 10^{-4}$ и свыше 30 См/м косвенным методом – путем определения основной погрешности вторичного преобразователя с применением мер электрического сопротивления, позволяющих имитировать УЭП жидкости.

Установленный порядок не в полной мере соответствует принципам обеспечения единства измерений, при которых СИ должны проследиваться к Государственному первичному эталону измеряемой величины методом, указанным в действующей ГПС.

Разработка и производство СО УЭП жидкостей свыше 20 См/м позволит минимизировать применение СИ, заимствованных из других ГПС, и обеспечить передачу единицы УЭП методом прямых измерений. Упомянутый метод поэлементной поверки АЖК в диапазонах измерений УЭП ниже $1 \cdot 10^{-4}$ и свыше 30 См/м по ГОСТ Р 8.722-2010 и ГОСТ 8.292-2013 ограничен особенностями конструкции АЖК, а именно – наличием возможности подключения мер электрического сопротивления. К тому же, при проведении поэлементной поверки одним из критериев подтверждения соответствия служат одновременное выполнение условий по соответствию относительной погрешности определения постоянной первичного преобразователя и основной погрешности вторичного преобразователя – измерительного блока кондуктометра. Описание типа большинства АЖК содержит нормируемые метрологические характеристики АЖК в комплекте с первичным преобразователем, а погрешность определения кондуктивной постоянной и погрешность измерений вторичного преобразователя не нормируется, что делает сомнительным применение комплексной поверки для таких АЖК и может привести к ложноположительным результатам поверки.

Цель описанной в статье работы – оценить метрологические характеристики водных растворов азотной кислоты для их дальнейшего применения в качестве исходного материала при разработке СО для передачи единицы УЭП АЖК.

¹ ГЭТ 132-2018 Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в диапазоне от 0,001 до 50 См/м.

² ГОСТ Р 8.722-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Анализаторы жидкости кондуктометрические. Методика поверки.

³ ГОСТ 8.292-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Кондуктометры жидкости лабораторные. Методика поверки.

Таблица 1. Перечень СО УЭП жидкостей утвержденного типа

Table 1. List of CRMs of SEC liquids

№	Утвержденные типы СО, сведения о которых содержатся во ФГИС «Аршин»	Интервал аттестованных значений, См/м	Допускаемые значения расширенной неопределенности, погрешности аттестованного значения	Статус
1	ГСО 2995–83 СО удельной электрической проводимости морской воды (СО УЭП)	от 2 до 5	0,0001 См/м	срок действия истек
2	ГСО 4131–87/4136–87 СО удельной электрической проводимости растворов электролитов 1-го разряда	11,187 0; 4,758 4 0,276 78; 0,029 162 $4,7429 \cdot 10^{-3}$; $5,2790 \cdot 10^{-4}$	0,1 %	срок действия истек
3	ГСО 4137–87/4142–87 СО удельной электрической проводимости растворов электролитов 2-го разряда	11,164 6; 4,748 9 0,276 23; 0,029 104 $4,733 4 \cdot 10^{-3}$; $5,268 4 \cdot 10^{-4}$	0,25 %	срок действия истек
4	ГСО 4496–89/4500–89 СО удельной электрической проводимости растворов электролитов 2-го разряда (комплект)	от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-7}$	от 0,4 до 1,3 %	срок действия истек
5	ГСО 4550–89 СО удельной электрической проводимости (раствор хлорида калия)	от 4,287 4 до 4,295 4	0,0008 См/м	срок действия истек
6	ГСО 7374–97 СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-1)	от 10,6 до 11,8	0,25 %	действует
7	ГСО 7375–97 СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-2)	от 1,23 до 1,35	0,25 %	действует
8	ГСО 7376–97 СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-3)	от 0,134 до 0,148	0,25 %	действует
9	ГСО 7377–97 СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-4)	от 0,028 до 0,030	0,25 %	действует

Продолжение табл. 1
Continuation of Tabl. 1

№	Утвержденные типы СО, сведения о которых содержатся во ФГИС «Аршин»	Интервал аттестованных значений, См/м	Допускаемые значе- ния расширенной не- определенности, по- грешности аттесто- ванного значения	Статус
10	ГСО 7378–97 СО удельной электриче- ской проводимости вод- ных сред (УЭП-5)	0,004 7	0,25 %	действует
11	ГСО 9382–2009 СО удельной электриче- ской проводимости ави- ационных топлив (УЭП АТ-1)	от $1 \cdot 10^{-12}$ до $5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-12}$ См/м	действует
12	ГСО 11068–2018 СО удельной элек- трической проводи- мости авиационных топлив (СО УЭП-РТ-ПА)	от $1 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-11}$ св. $1 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ св. $1 \cdot 10^{-10}$ до $6 \cdot 10^{-10}$	9 % 5 % 4 %	действует
13	ГСО 11795–2021 СО удельной элек- трической проводи- мости дизельного топлива (УЭП-ДТ-ТНМ)	$1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-9}$	17 %	действует
14	ГСО 12231–2023 СО удельной электриче- ской проводимости не- фтепродуктов (УЭП-СХ)	от $1 \cdot 10^{-12}$ до $5 \cdot 10^{-11}$ от $5 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-9}$	5 % 10 %	действует
15	ГСО 12374–2023 СО удельной электри- ческой проводимости жидкости (УЭП-20)	от 10 до 20	0,2 %	действует
16	ГСО 12453–2024 СО удельной электриче- ской проводимости жид- ких сред УЭП-720	от 0,064 8 до 0,079 2	0,5 %	действует
17	ГСО 12454–2024 СО удельной электриче- ской проводимости жид- ких сред УЭП-6700	от 0,603 до 0,737 0	0,5 %	действует
18	ГСО 12746–2024 СО удельной электриче- ской проводимости жид- кости (УЭП-10)	от 1 до 10	0,1 %	действует

Окончание табл. 1

End of Tabl. 1

№	Утвержденные типы СО, сведения о которых содержатся во ФГИС «Аршин»	Интервал аттестованных значений, См/м	Допускаемые значения расширенной неопределенности, погрешности аттестованного значения	Статус
19	ГСО 12798–2025 СО удельной электрической проводимости жидкости (СО УЭП-В-ПА)	от 0,0001 до 20	0,25 %	действует

Основные задачи опубликованного исследования:

- 1) осуществить и обосновать выбор азотной кислоты для изготовления опытных образцов УЭП;
- 2) изготовить опытные образцы – растворы УЭП;
- 3) провести экспериментальные исследования изготовленных опытных образцов;
- 4) определить доверительные границы относительной погрешности оценки измеряемой величины – УЭП опытных образцов.

В итоге, как представляется авторам, разработка и исследование водных растворов азотной кислоты со значениями УЭП свыше 20 См/м позволит усовершенствовать метрологическое обеспечение АЖК.

Материалы и методы

В исследовании использованы материалы:

- вода 2-й степени чистоты для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501–2005⁴, удельная электрическая проводимость при температуре 25 °С не более 1 мкСм/см;
- азотная кислота «х. ч.» по ГОСТ 4461–77⁵ (ООО «Сигма Тек», г. Химки, Российская Федерация) с массовой долей азотной кислоты не менее 65 %.

Применено следующее оборудование:

- весы неавтоматического действия ХРЕ504, класс точности по ГОСТ OIML R76–1–2011⁶

⁴ ГОСТ Р 52501–2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

⁵ ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия.

⁶ ГОСТ OIML R76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы

I (Специальный) (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария), регистрационный № 56684-14;

- установка кондуктометрическая поверочная КПУ-1 (модификации КПУ-1-0,06Э), регистрационный № 31468-06 (ООО «Сибпром-прибор-Аналит», г. Барнаул, Российская Федерация), рабочий эталон единицы удельной электрической проводимости 1-го разряда в соответствии с Приказом № 609⁷, диапазон измерений УЭП от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 См/м, предел допускаемой относительной погрешности измерений УЭП $\pm 0,1$ %;

- термометр лабораторный электронный ЛТ-300, класс С по ASTM E2877⁸, (ООО «Термэкс», г. Томск, Российская Федерация), регистрационный № 61806-15, диапазон измерений температуры от –50 до +99,99 °С, предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,05$ °С при погружении датчика на глубину не менее 75 мм;

- термостат медицинский водяной TW-2 (ELMI Ltd., Республика Латвия), аттестованный в качестве испытательного оборудования по ГОСТ Р 8.568–2017⁹, диапазон воспроизводимой температуры термостатирующей жидкости от +3 до +80 °С, допускаемое

неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

⁷ Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей : Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27.03.2025 г. № 609.

⁸ ASTM E2877 Standard Guide for Digital Contact Thermometers.

⁹ ГОСТ Р 8.568-2017 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования.

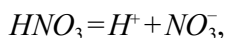
отклонение воспроизводимой температуры термостатирующей жидкости в ванне $\pm 0,3$ °C;

– посуда мерная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74 и ГОСТ 29227–91¹⁰;

– шейкер лабораторный ЭКРОС-6300 (ООО «Экрос», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация), максимальная частота перемешивания 200 об./мин;

– термогигрометр автономный ИВА-6Н-Д, рег. № 82393-21 (ООО НПК «МИКРОФОР», г. Москва, Зеленоград, Российская Федерация), пределы допускаемой основной относительной погрешности измерений относительной влажности ± 2 % в поддиапазоне от 0 до 90 % при температуре +23 °C, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры $\pm 0,2$ °C, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения атмосферного давления ± 2 гПа.

Выбор материала-кандидата в СО определяется возможностью воспроизведения величины УЭП и обоснован потребностью существующих рабочих эталонов единицы УЭП жидкостей. Диапазон измерений рабочих эталонов в основном составляет от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 См/м. Поскольку существующие СО не позволяют обеспечить передачу единицы УЭП полностью в указанном диапазоне, необходимо подобрать материал-кандидат в СО, удовлетворяющий по своим физико-химическим свойствам требованиям по воспроизведению величины УЭП. Исходя из этого рассмотрена в качестве материала азотная кислота с массовой концентрацией 65 %, обеспечивающий воспроизведение величины УЭП в диапазоне свыше 20 до 100 См/м. Азотная кислота имеет величину эквивалентной электрической проводимости Λ_0 , равную $421,26 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, которая напрямую зависит от кристаллографического радиуса иона NO_3^- , образующегося при диссоциации [7]:



где NO_3^- – ион нитрата с предельной эквивалентной электрической проводимостью

¹⁰ ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

$\lambda_0 - 71,46 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ [7]; H^+ – ион водорода с предельной эквивалентной электрической проводимостью УЭП $\lambda_0 - 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Тогда как основной материал для изготовления подавляющего числа СО УЭП – хлористый калий – имеет величину эквивалентной электрической проводимости $\Lambda_0 - 149,85 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ [7].

Эквивалентная электрическая проводимость определяется отношением удельной электрической проводимости к эквивалентной концентрации раствора:

$$\Lambda_0 = \frac{\chi}{C},$$

где Λ_0 – эквивалентная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$; χ – удельная электрическая проводимость, См/м; C – эквивалентная концентрация раствора, г-экв/м³.

Азотная кислота имеет достаточно агрессивную химическую природу и потенциально опасную коррозионную активность, в связи с чем возможно рассмотреть и иные альтернативные исходные материалы для изготовления СО в диапазоне значений УЭП ниже 50 См/м, например:

– растворы бромидов и йодидов калия для диапазона от 20 до 50 См/м;

– растворы бромидов и йодидов аммония для диапазона ниже 50 См/м [8].

Выбор азотной кислоты так же обусловлен тем, что растворы любых концентраций на ее основе инертны по отношению к материалам кондуктометрических ячеек, применяемых в составе рабочих эталонов 1-го и 2-го разрядов, электроды которых состоят из платины.

Помимо предельной эквивалентной электрической проводимости, выбор материала подтверждался сведениями в литературе об УЭП различных кислот, в том числе – азотной (рис. 1) [9–11].

Результаты измерений УЭП приведены с учетом температурного коэффициента a , рассчитанного по формуле

$$a = \frac{\chi_{t2} - \chi_{t1}}{\chi_{t1}(t_2 - t_1)}, \quad (1)$$

где χ_1 – измеренное значение УЭП при температуре $t_1 = +24,80$ °C; χ_2 – измеренное значение УЭП при температуре $t_2 = +25,20$ °C.

Результат расчетного значения χ_l УЭП, См/м, приведенный к температуре $t = +25,00$ °С, рассчитывали по формуле

$$\chi_t = \chi_n / [1 + a(t_n - t)], \quad (2)$$

где t_n – измеренное значение температуры опытного образца, °С; χ_n – измеренное значение УЭП опытного образца, См/м.

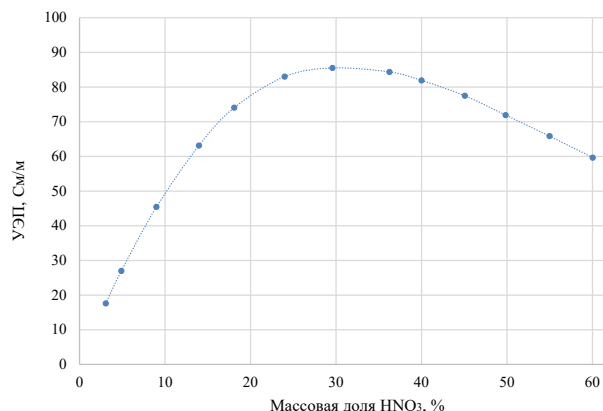


Рис. 1. Зависимость УЭП от массовой доли азотной кислоты при температуре +25 °С [8]

Fig. 1. Dependence of SEC on the mass fraction of nitric acid at a temperature of +25 °С [8]

Зависимость массовой доли азотной кислоты от УЭП растворов азотной кислоты описывается полиномом 3-го порядка с величиной достоверности аппроксимации

$$R^2 = 0,9995 : y = 0,00096x^3 - 0,14919x^2 + 6,52259x - 1,34668. \quad (3)$$

При проведении исследования гравиметрическим методом было изготовлено:

- три опытных образца (УЭП-35-1, УЭП-35-2, УЭП-35-3) растворов с массовой долей HNO_3 – 6,5 % массой 100 г;
- три опытных образца (УЭП-50-1, УЭП-50-2, УЭП-50-3) растворов с массовой долей HNO_3 – 9,8 % массой 100 г;
- три опытных образца (УЭП-85-1, УЭП-85-2, УЭП-85-3) растворов с массовой долей HNO_3 – 26 % массой 100 г.

В качестве растворителя применялась вода для лабораторного анализа 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501–2005. Взвешивание исходных материалов (азотной кислоты, воды для лабораторного анализа) проводили на весах ХРЕ504 класса точности по ГОСТ OIML R76-1-2011

I (Специальный). Гомогенизацию раствора выполняли с применением лабораторного шейкера при температуре раствора +25 °С.

Исследование водных растворов азотной кислоты осуществляли методом контактной низкочастотной переменноточковой кондуктометрии с применением двух электродных наливных ячеек типа «Б» при помощи установки кондуктометрической поверочной КПУ-1-0,06Э с относительной погрешностью измерений $\pm 0,1$ %. Термостатирование раствора проводили при температуре +25 °С в медицинском термостате типа ТW-2. Измерения температуры раствора осуществляли при помощи термометра лабораторного электронного ЛТ-300.

Среднее арифметическое значение результатов измерений рассчитывали по формуле

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4)$$

Относительное среднеквадратическое отклонение среднего значения оценивали по формуле

$$S_0 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \cdot \frac{100}{\bar{x}}. \quad (5)$$

Доверительные границы относительной погрешности оценки измеряемой величины рассчитывали в соответствии с ГОСТ Р 8.736–2011¹¹.

Результаты и обсуждение

В результате исследования оценены метрологические характеристики водных растворов азотной кислоты:

- с массовой долей 6,5 % и номинальным значением УЭП 36 См/м;
- с массовой долей 9,8 % и номинальным значением УЭП 50 См/м;
- с массовой долей 26 % и номинальным значением УЭП 85 См/м (табл. 2–4).

Среднеарифметические измеренные значения УЭП:

¹¹ ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

Таблица 2. Результаты измерений УЭП опытного образца УЭП-35

Table 2. Measurement results of SEC of the SEC-35 test sample

Опытный образец, См/м; №	УЭП-35-1	УЭП-35-2	УЭП-35-3
1	35,91	35,92	35,93
2	35,94	35,93	35,94
3	35,92	35,92	35,95
4	35,94	35,93	35,94
5	35,93	35,93	35,93
Среднее значение ($\bar{x}$)	35,93	35,93	35,94
ОСКО (S_0)	0,017	0,011	0,009

– опытного образца УЭП-35-1 составило 35,93 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,13\%$;

– опытного образца УЭП-35-2 составило 35,93 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$;

– опытного образца УЭП-35-3 составило 35,94 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$.

Среднеарифметические измеренные значения УЭП:

– опытного образца УЭП-50-1 составило 50,22 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$;

– опытного образца УЭП-50-2 составило 50,22 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$;

– опытного образца УЭП-50-3 составило 50,24 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$.

Среднеарифметические измеренные значения УЭП:

– опытного образца УЭП-85-1 составило 84,95 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,13\%$;

– опытного образца УЭП-85-2 составило 84,99 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$;

– опытного образца УЭП-85-3 составило 84,96 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$.

Сопоставление полученных результатов измерений опытных образцов УЭП свидетельствует о корректности методики

Таблица 3. Результаты измерений УЭП опытного образца УЭП-50

Table 3. Measurement results of SEC of the SEC-50 test sample

Опытный образец, См/м; №	УЭП-50-1	УЭП-50-2	УЭП-50-3
1	50,23	50,21	50,24
2	50,22	50,21	50,24
3	50,22	50,22	50,24
4	50,22	50,22	50,25
5	50,23	50,23	50,25
Среднее значение ($\bar{x}$)	50,22	50,22	50,24
ОСКО (S_0)	0,004	0,006	0,004

Таблица 4. Результаты измерений УЭП опытного образца УЭП-85

Table 4. Measurement results of SEC of the SEC-85 test sample

Опытный образец См/м; №	УЭП-85-1	УЭП-85-2	УЭП-85-3
1	84,92	84,99	84,96
2	84,97	84,99	84,97
3	84,93	84,98	84,97
4	84,96	84,99	84,96
5	84,97	84,98	84,96
Среднее значение ($\bar{x}$)	84,95	84,99	84,96
ОСКО (S_0)	0,013	0,003	0,004

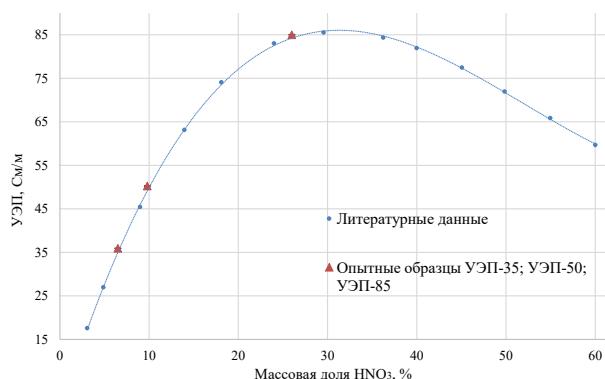


Рис. 2. Сопоставление результатов измерений опытных образцов УЭП со справочными данными из справочника по электрохимии [8]

Fig. 2. Comparison of the measurement results of test samples of SEC with the electrochemistry handbook reference data [8]

приготовления опытных образцов и их аттестации.

В результате экспериментального исследования выбраны материал-кандидат в СО и процедура приготовления. Дальнейшие исследования будут направлены на составление и оценку бюджета неопределенности аттестованных значений разрабатываемого СО, характеристику СО, исследование однородности и стабильности СО.

Заключение

Проведена оценка метрологических характеристик водных растворов азотной кислоты для обоснования применения их в качестве исходного материала при разработке СО УЭП

жидкостей. Сопоставлены результаты измерений, полученных в ходе исследования, со справочными данными (рис. 2) [8].

Отсутствие методик приготовления и аттестации растворов УЭП и СО УЭП в диапазоне от 20 до 100 См/м влечет за собой трудности при аттестации рабочих эталонов, поверке СИ, калибровке, испытаниях в целях утверждения типа СИ и других метрологических работах, а значит, представляет актуальную проблему метрологического обеспечения АЖК.

Аккредитованные на поверку лица, НМИ и различные метрологические организации, как и пользователи АЖК, ввиду отсутствия таких СО вынуждены обходиться иными способами обеспечения требуемой точности результатов измерений: например, применением рабочих эталонов, заимствованных из других ГПС, что приводит к усложнению и удорожанию вышеперечисленных работ.

Создание описанных в статье опытных образцов нивелирует данную проблему. Аттестованная характеристика опытных образцов соответствует требованиям пункта 7.3.2 ГОСТ 8.292–2013 и пункта 7.3.3 ГОСТ Р 8.722–2010, исходя из чего возможна их практическая реализация. Массовая доля азотной кислоты в изготовленных опытных образцах составляет 6,5; 9,8; 26 % с УЭП, равной 35,94; 50,24; 84,99 См/м соответственно. Разработанные и исследованные растворы азотной кислоты могут быть применены при передаче единицы средствам измерений

методом непосредственного сличения от рабочего эталона 1-го и 2-го разрядов в случае, если методикой поверки регламентировано использование растворов с аттестованными характеристиками УЭП в диапазоне измерений до 100 См/м.

В дальнейшем в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы планируется исследовать опытные образцы УЭП-35, УЭП-50, УЭП-85 из азотной кислоты, составить и оценить бюджет неопределенности, исследовать аналогичным способом растворы серной кислоты, утвердить их в качестве типа СО УЭП жидкостей. Кроме того, результаты исследования могут быть использованы в рамках совершенствования ГЭТ 132–2018 в части расширения диапазона измерений от 50 до 100 См/м.

Вклад авторов: Уранбаев М. О. – разработка методологии исследования, проведение исследовательской работы, подготовка и создание графических материалов, обработка экспериментальных данных, подготовка проекта статьи, проверка и редакция текста статьи; Окрепилов М. В. – постановка цели и задач исследования, проверка и редакция текста статьи; Беднова М. В. – постановка цели и задач исследования, подготовка проекта статьи, проверка и редакция статьи; Неклюдова А. А. – проверка и редакция статьи.

Contribution of the authors: Uranbaev M. O. – development of research methodology, research work, preparation and creation of graphic materials, processing of experimental data, preparation of a draft article, checking and editing the text; Okrepilov M. V. – setting the goal and objectives of the study, checking and editing the text; Bednova M. V. – setting the goal and objectives of the study, preparation of a draft article, checking and editing the text; Neklyudova A. A. – checking and editing the text.

Конфликт интересов: Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Автор Окрепилов М. В. является членом

редакционной коллегии журнала «Эталоны. Стандартные образцы», но не имеет отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования.

Работа выполнена в рамках диссертационного исследования «Методы и средства метрологического обеспечения анализаторов жидкостей кондуктометрических» диссертанта Уранбаева М. О. Научный руководитель: Окрепилов М. В., д-р техн. наук, доцент, заместитель генерального директора по качеству и образовательной деятельности ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», заведующий кафедрой «Теоретическая и прикладная метрология».

Conflict of interest: The authors are employees of the journal founder. However, when writing the manuscript of the article, the authors were guided by considerations of the scientific value of the material obtained and declare the impartiality of the assessment of the obtained data. Okrepilov M. V. is a member of the Editorial Board of the journal “Measurement Standards. Reference Materials”, but did not belong in a decision to publish this article. The article has undergone the journal’s peer review procedure.

The work was carried out within the framework of the dissertation research “Methods and means of metrological support of conductometric liquid analyzers” of the dissertation candidate M. O. Uranbaev. Scientific supervisor: M. V. Okrepilov, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Deputy General Director for Quality and Educational Activities of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Head of the Department of Theoretical and Applied Metrology.

Финансирование: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора. Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Funding: The research did not receive financial support in the form of a grant from any public, commercial, or non-profit sector organization. All measurements were performed using equipment of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Совершенствование мониторинга конденсатно-питательных систем ЯЭУ по аналитическому контролю состава водных технологических сред / Н. Я. Вилков [и др.] // Атомная энергия. 2022. Т. 132, № 3. С. 163–166. <https://doi.org/10.1007/s10512-023-00921-8>
2. Особенности внутрисуточных колебаний показателей качества воды, наблюдаемых в Камском водохранилище / А. П. Лепихин [и др.] // Географический вестник. 2024. № 3. С. 70–82. <https://doi.org/10.17072/2079-7877-2024-3-70-82>
3. Егوشина О. В., Звонарева С. К., Хтет В. Л. Сравнительный анализ использования алгоритмов расчета pH и концентрации аммиака в системах химического контроля на тепловых электростанциях // Вестник Московского энергетического института. 2021. № 2. С. 37–42. <https://doi.org/10.24160/1993-6982-2021-2-37-42>
4. Ларин А. Б., Савинов М. П., Зидеханова А. А. Контроль качества рабочей среды при аминосодержащем режиме на основе измерений электропроводности и pH // Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии (XXI Бенардосовские чтения) : материалы Международной научно-технической конференции, Иваново, 02–04 июня 2021 года / Иваново : Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина, 2021. С. 146–148.
5. Качановский Ф. В. Влияние метеофакторов на электропроводность осадков, выпавших в Твери в 2016–2022 гг. // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2023. № 4 (20). С. 50–58.
6. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. Адсорбция ПАВ на песках и их роль в экологических барьерах // Химическая безопасность. 2021. Т. 5, № 1. С. 237–246. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19015>
7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов : пер. с англ.; под ред. Фрумкина А. Н. М. : Издательство иностранной литературы, 1963. 646 с.
8. Справочник по электрохимии; под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
9. Иванов А. А. Электропроводность водных растворов кислот в бинарных и тройных водно-электролитных системах // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, № 12. С. 2081–2097. <https://doi.org/10.1134/S003602360812019X>
10. Перелыгин Ю. П. Кондуктометрический метод определения концентрации кислоты или щелочи // Вестник Пензенского государственного университета. 2024. № 1. С. 72–76.
11. Совмещенное измерение электропроводности и плотности как метод оперативного определения составов высокоактивных солесодержащих растворов при переработке ОЯТ АЭС / Н. Д. Голецкий [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. 2017. № 2. С. 11–17.

REFERENCES

1. Vilkov N. Y., Blinov, S. V., Zhizhin A. V., Zmitrodan A. A. Enhancement of monitoring of condensate-feed systems of NPP by analytical composition control of process waters. *Atomic Energy*. 2022;132:168–171. (In Russ.). <https://doi.org/10.1007/s10512-023-00921-8>
2. Lepikhin A. P., Lyubimova T. P., Bogomolov A. V., Oputin M. A., Sintsova T. N. Features of intraday fluctuations in water quality indicators observed in the Kama Reservoir. *Geographical Bulletin*. 2024;3:70–82. (In Russ.). <https://doi.org/10.17072/2079-7877-2024-3-70-82>
3. Yegoshina O. V., Zvonareva S. K., Htet W. L. A comparative analysis of using the pH and ammonia calculation algorithms in the chemical monitoring systems at thermal power plants. *Vestnik Moskovskogo Energeticheskogo Instituta. Bulletin of MPEI*. 2021;2:37–42. (In Russ.). <https://doi.org/10.24160/1993-6982-2021-2-37-42>
4. Larin A. B., Savinov M. P., Zidekhanova A. A. Quality control of the working medium in the amine-containing mode based on electrical conductivity and pH measurements. In: *State and prospects of development of electrical and heat technologies (XXI Benardosov readings)* : Materials of the International Scientific and Technical Conference, 2–4 June 2021, Ivanovo, Russia. Ivanovo: Ivanovo State Power Engineering University named after V. I. Lenin; 2021. P. 146–148. (In Russ.).
5. Kachanovsky F. V. Influence of meteorological conditions upon the electrical conductivity of the precipitation in Tver during 2016–2022 years. *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2023;4(20):50–58. (In Russ.).
6. Yakovleva A. A., Nguyen Ch. T. Adsorption of surfactants on sand and their role in environmental barriers. *Chemical safety science*. 2021;5(1):237–246. (In Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19015>
7. Robinson R. A., Stokes R. H. The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes (Russ. ed.: Frumkina A. N. Rastvory jelektrolitov. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoj literatury; 1963. 646 p.). (In Russ.).
8. Handbook of Electrochemistry. Suhotina A. M. (ed.). Leningrad: Himija; 1981. 488 p. (In Russ.).

9. Ivanov A. A. Electrical conductivity of aqueous acids in binary and ternary water-electrolyte systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2008;53(12):1948–1963. (In Russ.).
<https://doi.org/10.1134/S003602360812019X>
10. Perelygin Ju. P. Conductometric method for determining the concentration of acid or alkali. *Vestnik of Penza State University*. 2024;(1):72–76. (In Russ.).
11. Goleckij N. D., Kamaeva E. A., Puzikov E. A., Naumov A. A., Kudinov A. S., Zil'berman B. Ja. et al. Combined measurement of electrical conductivity and density as a method for prompt determination of the compositions of highly active salt-containing solutions during the reprocessing of NPP spent nuclear fuel. *Radiation Safety Problems*. 2017;2:11–17. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Уранбаев Максим Олегович – аспирант кафедры теоретической и прикладной метрологии, инженер научно-исследовательской лаборатории госэталонов в области физико-химических свойств жидкостей ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: m.o.uranbaev@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-8405-0172>

Окрепилов Михаил Владимирович – д-р техн. наук, доцент, заместитель генерального директора по качеству и образовательной деятельности ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: m.v.okrepilov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9815-1795>

Беднова Мария Валериевна – и. о. руководителя научно-исследовательской лаборатории госэталон в области физико-химических свойств жидкостей ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: m.v.bednova@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0004-7852-1487>

Неклюдова Анастасия Александровна – канд. техн. наук, главный метролог, доцент кафедры теоретической и прикладной метрологии ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: a.a.tsurko@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-0472-6962>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Maksim O. Uranbaev – Postgraduate Student of the Department of Theoretical and Applied Metrology, Engineer of the Research Laboratory of State Standards in the Field of Physical and Chemical Properties of Liquids, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: m.o.uranbaev@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-8405-0172>

Mikhail V. Okrepilov – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Deputy Director General for Quality and Educational Activities, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: m.v.okrepilov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9815-1795>

Maria V. Bednova – Acting Head of the Research Laboratory of State Standards in the Field of Physical and Chemical Properties of Liquids, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: m.v.bednova@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0004-7852-1487>

Anastasiya A. Neklyudova – Cand. Sci. (Eng.), chief metrologist, Associate Professor of the Department of Theoretical and Applied Metrology, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: a.a.tsurko@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-0472-6962>