

*На правах рукописи*



**СОБИНА Алена Вячеславовна**

**РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ЕДИНИЦ  
МАССОВОЙ ДОЛИ И МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТА В ЖИДКИХ И  
ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО  
ТИТРОВАНИЯ**

05.11.15 - Метрология и метрологическое обеспечение

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Екатеринбург 2014

Работа выполнена в лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» и на кафедре физико-химических методов анализа ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: **Ребрин Олег Иринархович**, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», заведующий кафедрой физико-химических методов анализа.

Официальные оппоненты: **Курочкин Владимир Ефимович**, доктор технических наук, профессор, ФГБУН «Институт аналитического приборостроения Российской академии наук», директор.

**Кондрашкова Галина Анатольевна**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров», заведующая кафедрой информационно-измерительных технологий и систем управления.

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, 119361, Москва, ул. Озерная, 46.

Защита состоится «15» декабря 2014 г. в 11 часов на заседании диссертационного совета Д.308.004.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева": 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19.

Диссертация и автореферат размещены на сайте ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» по ссылке: <http://vniim.ru/work-sovet>.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Автореферат разослан «15» октября 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат технических наук, доцент



Телитченко Г.П.



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Рост требований к достоверности информации о химическом составе стимулирует развитие эталонной базы в области аналитических измерений, которая вплоть до конца 2000-х годов носила фрагментарный характер. В 2009 г. пять метрологических институтов: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, УНИИМ, ВНИИФТРИ, ВНИИОФИ, ВНИИМС – показали необходимость унификации методологических подходов к построению системы воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав жидких и твёрдых веществ и материалов, и на целесообразность опережающего нормативного закрепления общей структуры системы и, в особенности, ее верхних звеньев в связи с участием государственных научных метрологических институтов России в реализации «Соглашения о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами». В результате подкомитетом 5 «Эталоны и поверочные схемы в области измерений физико-химического состава и свойств веществ» Технического комитета по стандартизации ТК-206 «Эталоны и поверочные схемы» был разработан национальный стандарт ГОСТ Р 8.735.0-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах. Основные положения», устанавливающий структуру комплекса государственных первичных эталонов (ГПЭ) единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах и основные параметры системы передачи единиц от комплекса ГПЭ рабочим средствам измерений. Комплекс включает в себя пять государственных первичных эталонов, основанных на различных физико-химических принципах: кулонометрии, гравиметрии, атомной абсорбции, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии. В этом ряду кулонометрия занимает особое место, так как является абсолютным методом, имеющим высокие точностные характеристики, и рекомендована в качестве прямого первичного метода Консультативным комитетом по количеству вещества – метрология в химии Международного бюро мер и весов (МБМВ).

Со второй половины XX века и по настоящее время метод кулонометрического титрования (разновидность кулонометрии) во всем мире применяется для разработки стандартных образцов состава чистых химических веществ, которые являются верхним звеном в иерархии стандартных образцов и обеспечивают прямую прослеживаемость результатов измерений содержания компонентов<sup>1</sup> к единицам СИ. Национальные эталоны и высокоточные установки, основанные на методе кулонометрического титрования, успешно используют в Германии, Словакии, США, Японии, Корее, Китае, России и других странах.

В период с 1976 по 1981 годы в Свердловском филиале ВНИИМ (в настоящее время ФГУП «УНИИМ») была создана и аттестована «Установка высшей точности для воспроизведения массовой доли основного вещества в стандартных образцах химических веществ методом кулонометрического титрования УВТ 14-А-81» при участии Ю.Н. Левченко, А.А. Проскурникова, Э.М. Малковой, В.Н. Катышева, Г.И. Терентьева и др. УВТ 14-А-81 возглавляла государственную поверочную схему для средств измерений массовой доли компонентов в веществах и материалах, регламентированную МИ 2639-2001. К концу 2000-х годов сравнительный анализ метрологических характеристик высокоточных кулонометрических установок показал, что УВТ 14-А-81 (диапазон измерений от 99,00 до 100,00 %, СКО = 0,010 %, НСП = 0,015 %, что соответствует  $u_A=0,010$  %,  $u_B=0,008$  %) по точности в 2-3 раза уступает зарубежным аналогам.

**Цель работы:** разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе

<sup>1</sup> Содержание компонента (содержание компонента «В») – обобщенное наименование группы величин, характеризующих химический состав веществ и материалов по международному стандарту ИСО 80000-9:2009 Величины и единицы. Часть 9. Физическая химия и молекулярная физика



кулонометрического титрования для обеспечения единства аналитических измерений и повышения их точности.

**Основные задачи исследования:**

- анализ возможностей повышения точности методов и средств воспроизведения и передачи единиц массовой доли и массовой концентрации компонентов методом кулонометрического титрования. Выбор основных направлений совершенствования установки высшей точности с целью разработки государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования;
- разработка кулонометрической ячейки, обеспечивающей наилучшие метрологические характеристики разрабатываемого эталона;
- выбор оптимальных режимов воспроизведения единиц массовой доли и массовой концентрации основного компонента на ГПЭ;
- исследования вкладов от различных источников неопределенности измерений содержания компонента с применением ГПЭ и уточнение математической модели измерений путем учета химических источников неопределенности измерений (содержания в электролите углекислого газа и кислорода, диффузии определяемых ионов в промежуточную и вспомогательную камеры ячейки);
- экспериментальное подтверждение измерительных возможностей ГПЭ путем участия в международных ключевых сличениях под эгидой МБМВ;
- выявление особенностей передачи единиц массовой доли и молярной концентрации компонентов от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования;
- разработка эталонов сравнения - стандартных образцов состава чистых химических веществ, метрологические характеристики которых установлены методом кулонометрического титрования с применением разработанного ГПЭ.

**Научная новизна**

- Проведена оценка вкладов от различных источников неопределенности воспроизведения единиц массовой доли и молярной концентрации компонента с помощью ГПЭ и показано, что наибольший вклад вносят следующие источники: повторяемость, плотность раствора (для жидких проб), масса навески, напряжение генераторного тока при основном генерировании, сопротивление катушки, молярная масса, диффузия, содержание в электролите  $\text{CO}_2$  для кислотно-основных реакций или  $\text{O}_2$  для окислительно-восстановительных реакций.
- Уточнена математическая модель процесса измерений содержания компонента методом кулонометрического титрования путем учета влияния химических факторов, на основе которой оценена неопределенность измерений содержания основного компонента в жидких и твердых веществах и материалах методом кулонометрического титрования.
- Разработана кулонометрическая ячейка новой конструкции с меньшим объемом рабочей, промежуточной и вспомогательной камер, с возможностью продувки их аргоном и вытеснения электролита из промежуточной камеры в рабочую, с использованием барботера в виде стеклянной трубки с крупнопористой фриттой на конце, что позволило увеличить чувствительность индикаторной системы, и как следствие, уменьшить в 1,5-2 раза неопределенность измерений, связанную с фиксацией конечной точки титрования.
- Проведена оптимизация режимов титрования для повышения точности измерений количества электричества в процедурах предварительного, основного и заключительного титрований. Для исключения аддитивных смещений, связанных с несовпадением конечной точки титрования с точкой эквивалентности, включены процедуры предварительного и заключительного титрований.
- Конкретизированы средства и порядок передачи единиц от ГПЭ на основе кулонометрического титрования в соответствии с обобщенной государственной поверочной схемой по ГОСТ Р 8.735.0-2011. Работа завершилась национальным стандартом ГОСТ Р 8.735.1, который



вошёл в комплекс стандартов, распространяющихся на государственную поверочную схему для средств измерений содержания компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах.

- Для передачи единиц от ГПЭ разработаны эталоны сравнения в виде новых стандартных образцов утвержденных типов (СО) состава этилендиаминтетрауксусной кислоты и хлорида калия с аттестованными значениями массовой доли основного компонента и СО состава раствора соляной кислоты с аттестованным значением молярной концентрации, имеющие наивысшие метрологические характеристики в России.

#### **Практическая значимость**

- Разработан государственный первичный эталон на основе метода кулонометрического титрования, обеспечивающий повышение точности воспроизведения содержания основного компонента в 1,5-3 раза по сравнению с существовавшей установкой высшей точности УВТ 14-А-81.

- Предложенная математическая модель процесса измерений методом кулонометрического титрования используется при оценивании неопределенности воспроизведения содержания компонента в жидких и твердых веществах и материалах с применением ГПЭ.

- Созданный государственный первичный эталон в совокупности со стандартными образцами и разработанной новой поверочной схемой обеспечивает прослеживаемость измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах к единицам СИ, что отвечает международным требованиям к сертификатам калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами, для их признания другими странами.

- Полученные метрологические характеристики разработанного эталона и аттестованных с его применением стандартных образцов позволяют создать базу метрологического обеспечения выпуска химических реактивов и веществ особой чистоты с погрешностью установления массовой доли основного компонента от 0,05 % до 0,5 % (в настоящее время погрешность составляет от 0,1 % до 1,0 %).

- Проведенные международные сличения по измерению содержания бифталата калия, хлороводородной (соляной) кислоты и дихромата калия под эгидой МБМВ позволили ФГУП «УНИИМ» получить признание своих измерительных и калибровочных возможностей на международном уровне.

#### **Положения, выносимые на защиту**

- Кулонометрическая ячейка новой конструкции с меньшим объемом рабочей, промежуточной и вспомогательной камер, с возможностью продувки их аргоном и вытеснения электролита из промежуточной камеры в рабочую, с использованием барботера в виде стеклянной трубки с крупнопористой фриттой на конце, позволяет увеличить чувствительность индикаторной системы, и как следствие, уменьшить в 1,5-2 раза неопределенность измерений, связанную с нахождением конечной точки титрования.

- Математическая модель процесса измерений содержания компонента методом кулонометрического титрования, дополнительно учитывающая влияние химических факторов (диффузия ионов, содержание  $\text{CO}_2$  или  $\text{O}_2$  в электролите), позволяет адекватно оценивать неопределенность измерений методом кулонометрического титрования с применением ГПЭ.

- Метрологические характеристики (МХ) разработанного ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования по точности в 1,5-3 раза превышают МХ УВТ 14-А-81, что подтверждено результатами международных сличений по измерению содержания бифталата калия, хлороводородной кислоты и дихромата калия под эгидой МБМВ.

- С применением ГПЭ на основе кулонометрического титрования разработаны новые эталоны сравнения - стандартные образцы состава чистых веществ, имеющие метрологическую прослеживаемость и наивысшие МХ в России (границы погрешности аттестованных значений СО составляют от  $\pm 0,02$  до  $\pm 0,05$  %).



### **Внедрение результатов работы**

- ГПЭ массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии и внесен в Реестр государственных эталонов РФ под номером ГЭТ 176-2010.
- Государственная поверочная схема разработана в ранге национального стандарта ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования».
- Разработаны три новых типа СО состава (этилендиаминтетрауксусной кислоты, хлорида калия и раствора соляной кислоты), имеющие высшие метрологические характеристики в России.

### **Апробация работы**

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на Международном Конгрессе по аналитической химии ICAS (International Congress on Analytical Sciences) (г. Москва, 2006 г.), I-й и II-й Всероссийских конференциях с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 2006 г., и г. Санкт-Петербург, 2008 г. соответственно), 3-ей отраслевой конференции по метрологическому обеспечению измерений в Госкорпорации «Росатом» (г. Обнинск, 2006 г), 2-ом и 4-ом международных конкурсах «Лучший молодой метролог КООМЕТ», (г. Харьков, Украина, 2007 г., и г. Москва, 2011 г. соответственно), Московском семинаре по аналитической химии (г. Москва, 2009 г.), Съезде аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности», (г. Москва, 2010 г.), Всероссийской конференции «Измерения. Качество. Безопасность» (г. Екатеринбург, ноябрь 2012 г.).

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 24 работы, в том числе: 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, 4 в периодически издаваемых российских журналах, 2 в зарубежных журналах, 5 в сборниках трудов, 7 тезисов докладов всероссийских и международных конференций, 3 нормативных документа.

### **Личный вклад автора**

Автором проведен анализ приборного состава и метрологических характеристик зарубежных высокоточных кулонометрических установок, обоснован выбор средств измерений для включения в состав ГПЭ, разработаны эскизы чертежей новой кулонометрической ячейки. Автором предложена уточненная математическая модель процесса измерений содержания компонента с применением ГПЭ, включающая химические факторы; выполнены расчеты бюджетов неопределенности. Автором проведены экспериментальные исследования (измерения массовой доли основного компонента в СО состава бифталата калия, дихромата калия, трилона Б, молярной концентрации хлороводородной кислоты), по результатам которых установлены метрологические характеристики разработанного эталона. Выполнены измерения на ГПЭ в рамках ключевого и пилотного сличений (ССQM-K34.2, ССQM-P19.2). В полном объеме выполнены работы по созданию двух новых типов стандартных образцов (ГСО 9654-2010, ГСО 9655-2010). Автор принимал участие в разработке национального стандарта ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования», а также двух нормативных документов в ранге методик института.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, приложений, выводов и списка литературы, включающего 145 библиографических ссылок. Работа изложена на 135 страницах текста, содержит 35 таблиц и 33 рисунка.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

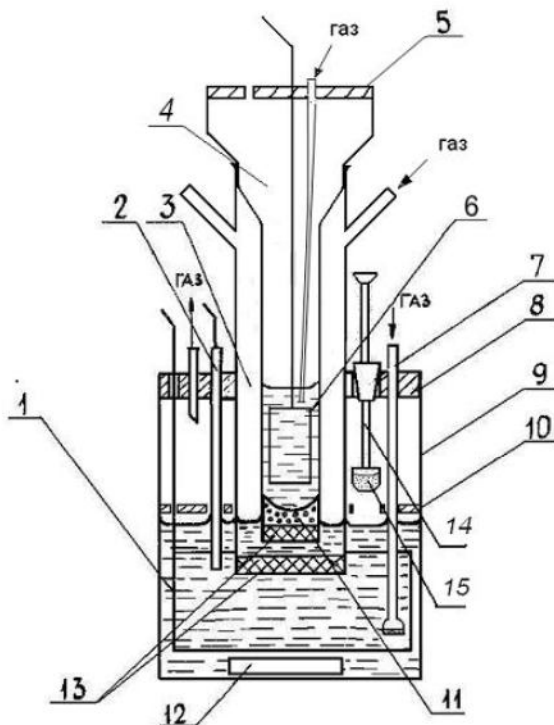
Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическое значение, сформулирована цель работы.

В первой главе описан принцип метода кулонометрического титрования и необходимые условия для его технической реализации, приведены достоинства и ограничения метода, возможности его практического применения. Показано, что кулонометрическое титрование является оптимальным методом для создания на его основе первичного эталона единицы массовой доли компонента в жидких и твердых веществах и материалах в диапазоне от 99 до 100 %: для многих неорганических и органических веществ, диссоциирующих на ионы, он является высокоточным, доступным в реализации, поддающимся автоматизации и удобным с метрологической точки зрения, так как не требует градуировки.

Проанализирована и обобщена информация о метрологических характеристиках аналогичных кулонометрических установок, действующих в разных странах, их приборном составе и конструкции кулонометрических ячеек, а также основных составляющих неопределенности, вносящих наибольший вклад в суммарную стандартную неопределенность. Сравнительный анализ с характеристиками УВТ 14-А-81 показал, что точность измерений в 2-3 раза уступает эталонам других стран; отсутствует автоматизация; имеются конструктивные недостатки кулонометрической ячейки – большой объем камер и отсутствие возможности промывания промежуточной камеры в процессе измерения для уменьшения потерь пробы в результате ее миграции из рабочей камеры в промежуточную; отсутствует математическая модель, которая учитывает влияние химических факторов. Поставлены задачи исследования.

Вторая глава посвящена обоснованию выбора блоков для включения в состав эталона, разработке новой кулонометрической ячейки и оптимизации режимов измерений.

На основе анализа электрохимических ячеек, входящих в состав установок кулонометрического титрования других стран, была разработана новая кулонометрическая (электрохимическая) ячейка (рис.1). Основные конструктивные особенности новой кулонометрической ячейки в сравнении с ячейкой из состава УВТ 14-А-81 перечислены в таблице 1.



**Рис.1** Схема кулонометрической ячейки ГПЭ:

1 - генераторный электрод; 2 - индикаторный электрод (комбинированный стеклянный электрод или платиновый двухконтактный игольчатый электрод); 3 - промежуточная камера; 4 - вспомогательная камера; 5 - крышка вспомогательной камеры; 6 - вспомогательный электрод; 7 - барботер; 8 - крышка ячейки; 9 - корпус ячейки; 10 - подвижный защитный экран; 11 - гелевая пробка; 12 - магнитный стержень, запаянный в тефлоновую капсулу; 13 - пористая перегородка (фритта); 14 - устройство для ввода проб; 15 - стаканчик с пробой.

В разработанной кулонометрической ячейке все три камеры имеют меньший размер и вместимость по сравнению с ячейкой в составе УВТ, что позволило сократить объем заливаемого в них электролита в 1,5 - 2 раза. Уменьшение объема электролита рабочей камеры в 2 раза



**Таблица 1** Сравнительная характеристика кулонометрических ячеек из состава УВТ 14-А-81 и разработанного ГПЭ

Параметр	Ячейка из состава УВТ	Новая ячейка из состава ГПЭ
Объем электролита в рабочей камере, см <sup>3</sup>	400	200
Возможность продувки аргоном промежуточной и вспомогательной камер	нет	да
Барботер с крупнопористой фриттой на конце	нет	да
Время продувки аргоном	60 мин	40 мин
Возможность нахождения пробы в среде аргона над раствором электролита	нет	да
Наличие защитного экрана	нет	да
Возможность вытеснения электролита из промежуточной камеры в рабочую	нет	да

привело к повышению чувствительности системы индикации конечной точки титрования за счет увеличения концентрации иона, обуславливающего индикаторный сигнал, а также позволило уменьшить суммарное содержание электроактивных примесей в фоновом электролите, которые могут повлиять на результат измерений. Дополнительным преимуществом меньшей вместимости рабочей камеры является экономия электролита и реактивов на его приготовление. Количественно повышение чувствительности индикаторной системы оценивали по значениям стандартной неопределенности типа В измерения КТТ, полученным из данных обработки кривых титрования на ячейках из состава УВТ и ГПЭ (таблица 2). Из анализа данных таблицы 2 видно, что стандартная неопределенность измерений КТТ с использованием новой ячейки уменьшилась более чем в 1,5 раза по сравнению с ячейкой, входящей в состав УВТ.

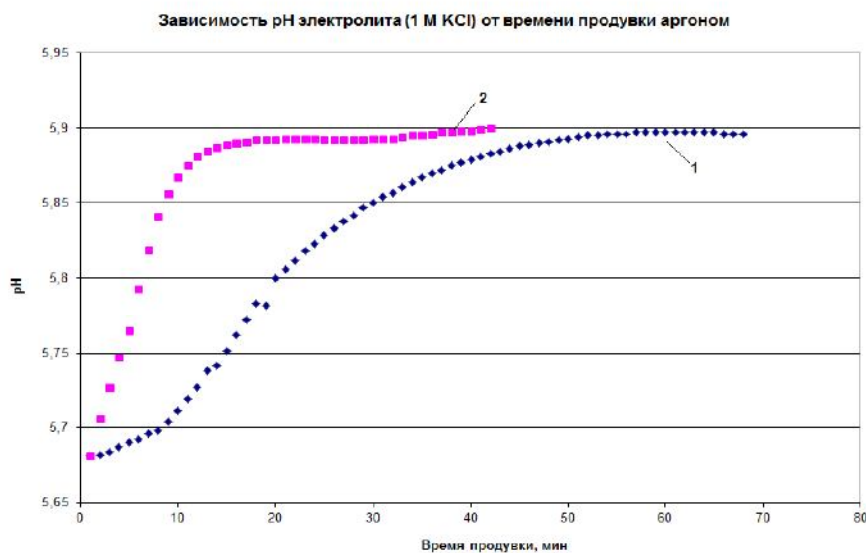
**Таблица 2** Рассчитанные значения стандартной неопределенности типа В измерения конечной точки титрования для различных типов реакций и кулонометрических ячеек

Вид титрования по типу реакции	Стандартная неопределенность типа В измерения КТТ, %	
	Кулонометрическая ячейка из состава УВТ	Новая кулонометрическая ячейка из состава эталона
Кислотно-основное (потенциометрический способ фиксации КТТ с помощью стеклянного комбинированного электрода)	0,0029	0,0013
Окислительно-восстановительное (биамперометрический способ фиксации КТТ)	0,0032	0,0022
Осадительное (потенциометрический способ фиксации КТТ с помощью ионселективного электрода на ионы серебра)	0,0050	0,0031
Комплексонометрическое (потенциометрический способ фиксации КТТ с помощью ионселективного электрода на ионы меди (II))	0,0042	0,0023

В разработанной ячейке внедрена продувка аргоном всех трех ее камер для минимизации мешающего влияния углекислого газа воздуха при кислотно-основных реакциях и кислорода воздуха при окислительно-восстановительных реакциях. Контроль расхода аргона осуществляется ротаметром, скорость потока аргона составляет 5 дм<sup>3</sup>/ч. Аргон подается в промежуточную камеру – через стеклянную трубку, во вспомогательную камеру – через полиэтиленовый капил-



ляр, в рабочую камеру – через специально изготовленный барботер в виде стеклянной трубки с фриттой на конце. В рабочей камере предусмотрен защитный экран, позволяющий предотвратить потери пробы и титранта за счет разбрызгивания электролита при пропуске через него аргона. Устройство для ввода пробы позволяет удерживать стаканчик с пробой над электролитом в среде аргона с начала эксперимента, что исключает проникновение мешающих компонентов воздуха ( $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ ) в ячейку в момент ввода пробы. Для оценки степени удаления  $\text{CO}_2$  из электролита для кислотно-основных титрований исследовали зависимость рН электролита рабочей камеры от времени его продувки аргоном. Графики зависимости  $pH=f(t)$  при использовании барботера в виде пластиковой трубки с диаметром выходного отверстия 1 мм, использовавшегося в старой электрохимической ячейке (кривая 1), и барботера в виде стеклянной трубки с фриттой (кривая 2), приведены на рис. 2. Видно, что стабилизация значений рН в первом случае происходит приблизительно за 50 мин, в то время как при использовании барботера с фриттой – за 20 мин. Анализ более 20 графиков зависимости  $pH=f(t)$  при использовании нового барботера показал, что время продувки электролита при кислотно-основном титровании может быть сокращено с 60 мин до 30-40 мин.



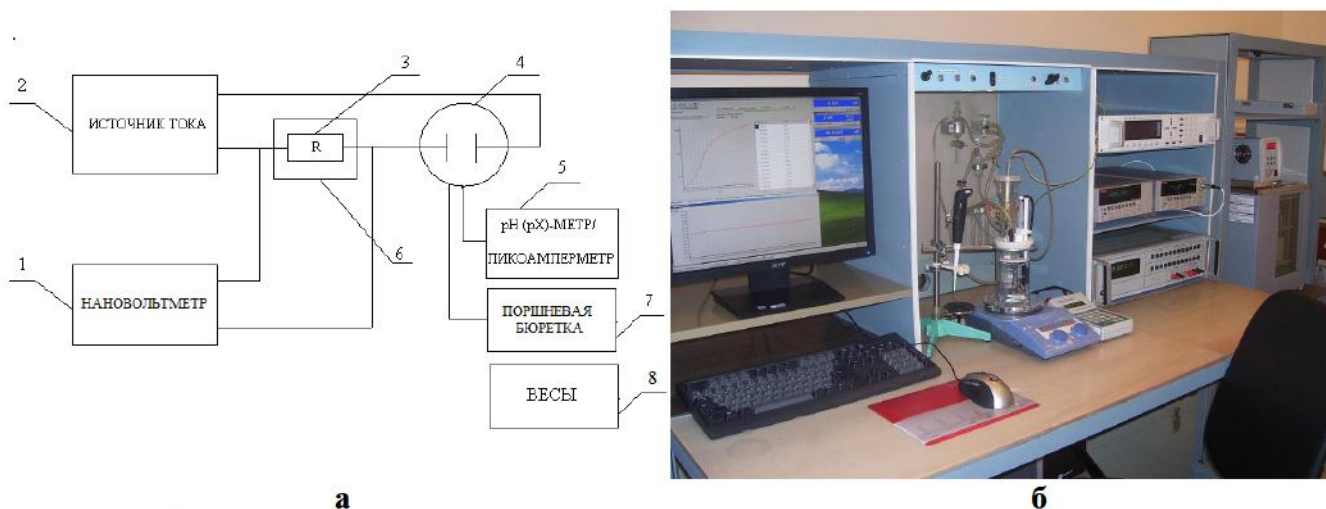
**Рис.2** Зависимость рН электролита (1 М раствор хлорида калия, подкисленный раствором хлороводородной кислоты до рН 5,2-5,7 для облегчения удаления углекислого газа) от времени продувки аргоном: кривая 1 - при использовании барботера в виде пластиковой трубки с диаметром выходного отверстия 1 мм; кривая 2 – при использовании барботера в виде стеклянной трубки с крупнопористой фриттой.

Одним из условий практической реализации метода кулонометрического титрования является максимально эффективное разделение анодного и катодного пространства при сохранении между ними электрического контакта. Для соблюдения этого требования в ячейке, входящей в состав кулонометрической установки УВТ 14-А-81, электроактивный гель заливали на дно обеих камер, поэтому промывание промежуточной камеры было невозможно. В разработанной ячейке для предотвращения потерь пробы за счет ее миграции в промежуточную камеру в ходе основного генерирования реализовано медленное вытеснение электролита из промежуточной камеры в рабочую. Для того, чтобы не допустить разрыва электрической цепи, которое может наступить при полном опустошении промежуточной камеры, процессом вытеснения электролита управляют с помощью программируемой автоматической поршневой бюретки.

Блок-схема и внешний вид разработанного эталона приведены на рис. 3. Работа ГПЭ заключается в следующем: ток от высокостабильного источника тока (2) подают через катушку сопротивления (3), находящуюся в термостате (6) при постоянной температуре, на генераторные электроды кулонометрической ячейки (4). Силу тока и время его генерирования задают на источнике тока (2). Точное значение силы тока рассчитывают по падению напряжения, измеряемого с помощью цифрового нановольтметра (1) на катушке сопротивления (3). В зависимости от типа протекающей реакции в ячейке ее окончание фиксируют индикаторной системой, включающей высокоточный рН-метр-иономер или пикоамперметр (5) и индикаторный(-ые) электрод(-ы). Массу пробы определяют взвешиванием по методу замещения с учетом поправки



на подъемную силу воздуха с помощью весов (8) (рис.3 а). Процесс кулонометрического титрования с применением разработанного ГПЭ состоит из трех этапов: предварительного, основного и заключительного. Предварительное и заключительное титрование выполняют как максимально идентичные процедуры. Предварительное титрование проводят для того, чтобы ми-



**Рис.3 а,б** Блок-схема (а) и внешний вид (б) ГПЭ на основе кулонометрического титрования  
1 – нановольтметр цифровой 2182 А; 2 – источник тока CS 8011 А; 3 - мера электрического сопротивления однозначная МС 3050; 4 – кулонометрическая ячейка; 5 – комплекс средств измерений для определения конечной точки титрования (КТТ) (при потенциометрической индикации КТТ для измерения рН (рХ) используют анализатор жидкости Эксперт 001-1 в комплекте со стеклянным комбинированным электродом или соответствующим ионоселективным электродом и электродом сравнения; при амперометрической индикации КТТ для измерения индикаторного тока используют пикоамперметр 6485 и двухконтактный платиновый электрод, в качестве источника напряжения в индикаторной цепи применяют вольтметр-калибратор В1-18/1); 6 – термостат LOIP LT-116; 7 – поршневая бюретка TITRONIC 110 Plus, 8 - весы лабораторные электронные ME 5 I (специального) класса точности.

нимизировать влияние электроактивных примесей, возможно, присутствующих в электролите, а также чтобы скомпенсировать возможные аддитивные смещения при фиксации КТТ, возникающие за счет несовпадения точки эквивалентности и точки перегиба на кривой титрования. Процедура предварительного титрования была впервые внедрена при разработке ГПЭ. По окончании эксперимента рассчитывают суммарное количество электричества, затраченное на титрование пробы на всех трех этапах. Количество электричества, затраченное на титрование анализируемой пробы,  $Q$  (Кл), вычисляют как разность между суммарным количеством электричества и количеством электричества, пропущенного за время предварительного титрования, по формуле:

$$Q = \left( \frac{U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3}{R} \right) \quad (1)$$

где  $U_1$  – среднее значение напряжения при предварительном титровании, В;  $U_2$  – среднее значение напряжения при основном титровании, В;  $U_3$  – среднее значение напряжения при заключительном титровании, В;  $t'_1$  – общее время предварительного титрования, с;  $t_1$  – время, соответствующее точке конца предварительного титрования, с;  $t_2$  – время основного титрования, с;  $t_3$  – время, соответствующее точке конца заключительного титрования, с;  $R$  – электрическое сопротивление катушки, Ом.

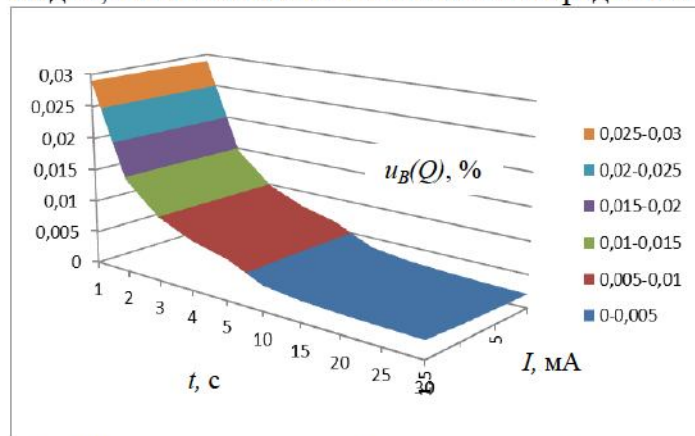
При создании ГПЭ была разработана программа сбора и обработки данных измерений. Программа позволяет получить измерительную информацию от основных средств измерений: значения генераторного тока от источника тока, напряжения от нановольтметра и индикаторный сигнал – значения рН от анализатора жидкости (рН-метра-иономера) или значения индикаторного тока от пикоамперметра; построить графики зависимости измеренных величин от времени, рассчитать значения величин, входящих в уравнения измерений, и транспортировать из-



мерительные данные в удобной форме в среду Excel для оформления протоколов измерений. Разработанная программа сбора и обработки данных позволила сократить время на проведение измерений (на ГПЭ с использованием программы возможно проведение 2-4 измерений в день, тогда как на УВТ обычно выполнялось по 1-2 измерения).

В качестве средств хранения и передачи единиц величин, воспроизводимых эталоном, в состав разработанного эталона включены стандартные образцы состава чистых химических веществ. Проведен анализ зарубежных стандартных образцов состава чистых химических веществ, аттестованных методом кулонометрического титрования. На основании проведенного анализа и предыдущего опыта ФГУП «УНИИМ» составлен перечень стандартных образцов – эталонов сравнения – для включения в состав разрабатываемого эталона таким образом, чтобы обеспечить средствами хранения и передачи единиц величин от ГПЭ все типы химических реакций, используемых в титриметрии: окислительно-восстановительные, кислотно-основные, реакции осаждения и комплексообразования. Показана необходимость создания отечественных стандартных образцов состава этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ), хлорида калия и раствора хлороводородной (соляной) кислоты. Стандартные образцы состава ЭДТУ не производит ни одна страна мира.

Для стандартных образцов, включенных в состав эталона, разработаны методики воспроизведения единиц величин на эталоне, включающие методики измерений и методики оценки неопределенности результатов измерений. Существовавшие методики измерений пересмотрены и актуализированы: проведены исследования по выбору формы и площади генераторных электродов, впервые введена процедура предварительного титрования, на основании расчетов сделаны рекомендации по выбору оптимальных значений силы генераторного тока и режимов предварительного/заключительного титрований. График, представленный на рис. 4, демонстрирует зависимость значения относительной стандартной неопределенности типа В измерения количества электричества  $u_B(Q)$  от значений генераторного тока  $I$  и времени генерирования  $t$ . Видно, что минимальные значения неопределенности  $u_B(Q)$  порядка 0,003 % могут быть полу-



**Рис.4** Зависимость значений относительной стандартной неопределенности типа В измерения количества электричества  $u_B(Q)$  от значений генераторного тока ( $I$ ) и интервалов времени ( $t$ ).

способна зарегистрировать индикаторная система. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что оптимальными значениями генераторного тока и временного интервала для предварительного и заключительного титрований являются минимальные значения тока и времени, попадающие в синюю область на графике - 1,5 мА и 10 с соответственно.

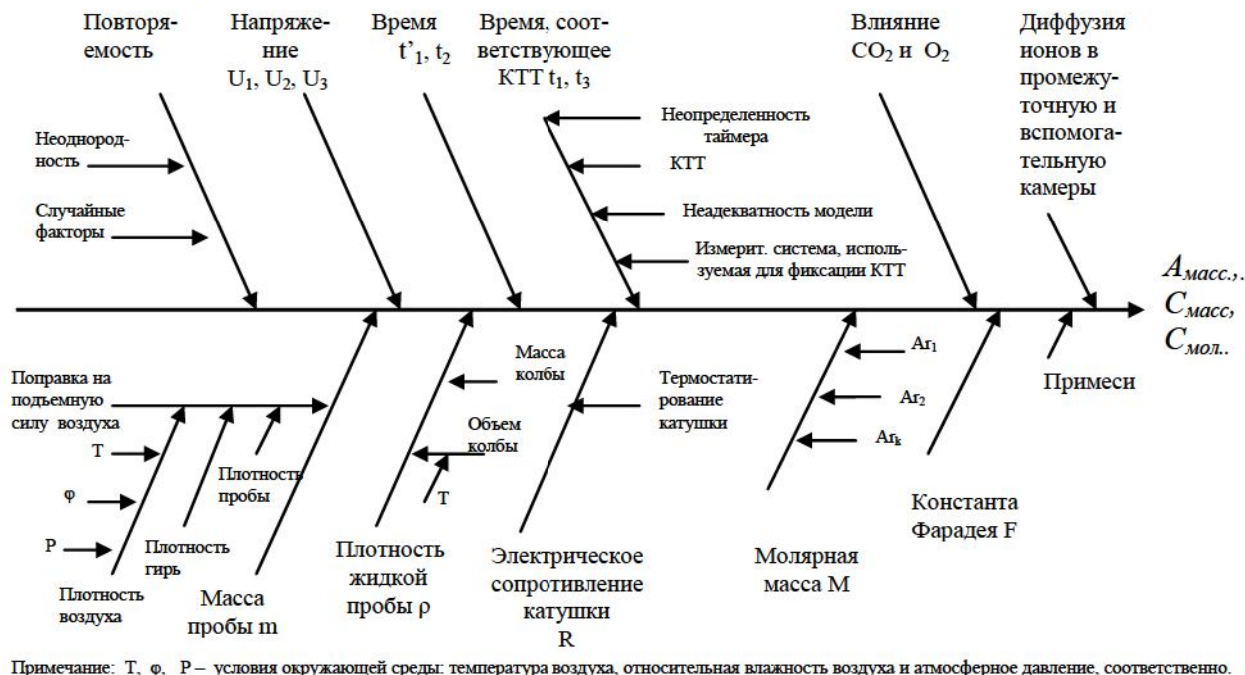
Третья глава посвящена разработке математической модели процесса измерений методом кулонометрического титрования и исследованию метрологических характеристик разработанного ГПЭ.

На основе анализа измерительного процесса методом кулонометрического титрования с применением ГПЭ, а также научно-технической литературы и информации о достижениях в области кулонометрического титрования зарубежных метрологических институтов были опре-

чены при комбинации значений генераторного тока от 1,5 до 10 мА и интервалов времени от 10 до 30 с. С уменьшением значений временных интервалов с 10 до 1 с значения неопределенности  $u_B(Q)$  начинают стремительно увеличиваться с 0,003 % до 0,029 %. Очевидно, что чем меньшая доля количества электричества затрачена на предварительное и заключительное титрование, тем меньше вклад неопределенности этих этапов в суммарную стандартную неопределенность результата измерений методом кулонометрического титрования. При этом единичная порция количества электричества должна вызывать такие изменения индикаторного сигнала, которые



делены факторы, влияющие на точность измерений содержания компонента с применением разработанного ГПЭ. На рис. 5 в виде диаграммы «причина – следствие» отображены входные величины, от которых зависят выходная (измеряемая) величина – массовая доля, массовая или молярная концентрация компонента.



**Рис.5** Диаграмма факторов, влияющих на точность измерений с применением государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010

Математическая модель, учитывающая приведенные на рис. 5 факторы, для молярной концентрации компонента имеет вид:

$$C_{\text{мол.}} = \frac{1000 \cdot \rho \cdot (U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{m \cdot z \cdot F \cdot R} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{O}_2} \cdot f_{\text{dif}}, \quad (2)$$

где  $m$  – масса пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г;  $\rho$  – плотность жидкой пробы, г/см<sup>3</sup>;  $M$  – молярная масса определяемого компонента (вещества), г/моль;  $z$  – число электронов, участвующих в электродной реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $f_{\text{CO}_2}, f_{\text{O}_2}, f_{\text{dif}}$  – химические факторы, которые связаны с влиянием CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и диффузией определяемого иона в промежуточную и вспомогательную камеры кулонометрической ячейки, соответственно (в расчетах принимались равными единице).

При оценке неопределенности использовали подходы, изложенные в Руководстве по выражению неопределенности (GUM). Стандартную неопределенность типа А,  $u_A$ , характеризующую случайный разброс результатов измерений выходной величины, рассчитывали как среднее квадратическое отклонение среднего значения. Стандартную неопределенность типа В,  $u_B$ , оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных взвешиванием пробы ( $m$ ), измерением падения напряжения генерирования ( $U_1, U_2, U_3$ ) на катушке сопротивления ( $R$ ), определением времени титрования ( $t'_1, t_1, t_2, t_3$ ), плотности раствора определяемого вещества ( $\rho$ ) (для жидких проб), молярной массы ( $M$ ) (для выходных величин  $A_{\text{масс.}}$  и  $C_{\text{масс.}}$ ) и константы Фарадея ( $F$ ), влиянием углекислого газа, кислорода воздуха и диффузией определяемого компонента в промежуточную и вспомогательную камеры. Коэффициенты чувствительности  $c(x_j)$  для каждой входной величины  $x_j$ , вносящей вклад в  $u_B$ , определяли как частные производные модели измерений. Для расчета численных значений коэффициентов чувствительности использовали соответствующие экспериментальные данные, усредненные по серии измерений выходной величины. Стандартные неопределенности  $u_B(x_j)$  для независимых входных величин таких, как



напряжение генерирования  $U_1, U_2, U_3$ , время генерирования  $t'_1, t_2$ , сопротивление катушки  $R$ , оценивали с использованием информации из сертификатов калибровки соответствующих средств измерений как отношение значения расширенной неопределенности к указанному коэффициенту охвата. Аналогично рассчитывали стандартную неопределенность константы Фарадея  $u_B(F)$ , используя представленную в справочных данных CODATA информацию о расширенной неопределенности и коэффициенте охвата. Стандартные неопределенности  $u(x_j)$ , образованные несколькими составляющими и зависящие от дополнительных факторов (масса пробы  $m$ , плотность жидкой пробы  $\rho$ , время, соответствующее КТТ -  $t_1$  и  $t_3$ ), оценивали как комбинацию составляющих от источников в соответствии со схемой (см. рис. 5). Стандартную неопределенность фактора  $f_{CO_2}$ , обусловленного влиянием углекислого газа, оценивали путем вычисления количества дополнительных протонов, образующихся за счет диссоциации углекислого газа, содержащегося в применяемом для продувки кулонометрической ячейки аргоне (с учетом расхода аргона при выполнении измерения). Аналогично стандартную неопределенность фактора  $f_{O_2}$ , обусловленного влиянием кислорода, оценивали путем вычисления количества дополнительного окислителя - кислорода, содержащегося в аргоне. Стандартную неопределенность фактора  $f_{diff}$ , обусловленного диффузией, оценивали путем вычисления количества ионов определяемого компонента, диффундировавших в промежуточную и вспомогательную камеры, на основе второго закона Фика.

Результаты оценки неопределенности измерений, исследований эталона и установленных МХ ГПЭ приведены в таблицах 2-4.

**Таблица 2** Бюджет неопределенности измерений молярной концентрации хлороводородной кислоты в ее водном растворе с применением ГПЭ

Тип	Входная величина	Оценка входной величины		Стандартная неопределенность		Распр. вероятн.	Коэффициент чувствительности		Вклад в $u_c$	
		$x_j$	ед.	$u_j$	ед.		$c_j$	ед.	$c_j u_j$	ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	повторяемость	0,10067	моль/дм <sup>3</sup>	6,80E-06	%	N	1	1	6,80E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	$U_1$	0,015001	B	5,50E-07	B	R	6,61E-03	моль/дм <sup>3</sup> /B	3,64E-09	моль/дм <sup>3</sup>
B	$t'_1$	94,3906	с	2,40E-04	с	R	1,60E-06	моль/дм <sup>3</sup> /с	3,83E-10	моль/дм <sup>3</sup>
B	$t_1$	32,2852	с	4,00E-04	с	R	1,60E-06	моль/дм <sup>3</sup> /с	6,39E-10	моль/дм <sup>3</sup>
B	$U_2$	0,699998	B	2,05E-05	B	R	1,43E-01	моль/дм <sup>3</sup> /B	2,94E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	$t_2$	1347,0948	с	1,30E-04	с	R	7,45E-05	моль/дм <sup>3</sup> /с	9,69E-09	моль/дм <sup>3</sup>
B	$U_3$	0,015001	B	5,50E-07	B	R	1,02E-02	моль/дм <sup>3</sup> /B	5,63E-09	моль/дм <sup>3</sup>
B	$t_3$	96,1391	с	4,00E-04	с	R	1,60E-06	моль/дм <sup>3</sup> /с	6,39E-10	моль/дм <sup>3</sup>
B	$m$	9,771739	г	1,56E-04	г	R	-1,03E-02	моль/дм <sup>3</sup> /г	-1,61E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	$R$	9,99962	Ом	2,89E-04	Ом	R	1,01E-02	моль/дм <sup>3</sup> /Ом	2,91E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	$F$	96485,3399	Кл/моль	2,40E-03	Кл/моль	R	1,04E-06	моль/дм <sup>3</sup> / (Кл/моль)	2,50E-09	моль/дм <sup>3</sup>
B	$\rho$	1,00355	г/см <sup>3</sup>	7,53E-05	г/см <sup>3</sup>	R	1,00E-01	моль/дм <sup>3</sup> / (г/см <sup>3</sup> )	7,55E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	Влияние CO <sub>2</sub>	-	-	1,78E-06	-	R	0,10067	моль/дм <sup>3</sup>	1,79E-07	моль/дм <sup>3</sup>
B	Диффузия	-	-	4,17E-06	-	R	0,10067	моль/дм <sup>3</sup>	4,20E-07	моль/дм <sup>3</sup>
<b>Стандартная неопределенность типа A, <math>u_A</math></b>									<b>0,000007</b>	моль/дм <sup>3</sup>
<b>Стандартная неопределенность типа B, <math>u_B</math></b>									<b>0,000009</b>	моль/дм <sup>3</sup>
<b>Суммарная стандартная неопределенность, <math>u_c</math></b>									<b>0,000011</b>	моль/дм <sup>3</sup>
<b>Расширенная неопределенность, <math>U (k=2, P=0,95)</math></b>									<b>0,000022</b>	моль/дм <sup>3</sup>
Примечание – в графе 7 указан тип распределения вероятности: N – нормальное, R – равномерное.										

По данным таблицы 2 видно, что наибольший вклад в неопределенность типа B при измерении молярной концентрации хлороводородной кислоты в ее водном растворе вносят составляющие, обусловленные измерением плотности жидкой пробы (раствора хлороводородной кислоты), массы пробы, напряжения основного генерирования и сопротивлением катушки.



**Таблица 3** Результаты исследований Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования

Наименование характеристики	Наименование вещества и значение характеристики					
	Бифталат калия	Бихромат калия	Трилон Б	Хлороводородная кислота		
				0,02 н	0,1 н	2 н
Массовая доля компонента	99,998 %	99,976 %	99,963 %	-	-	-
Молярная доля компонента	99,998 %	99,976 %	99,963 %	-	-	-
Массовая концентрация компонента	-	-	-	0,73110 г/дм <sup>3</sup>	3,67893 г/дм <sup>3</sup>	72,22492 г/дм <sup>3</sup>
Молярная концентрация компонента	-	-	-	0,020052 моль/дм <sup>3</sup>	0,100901 моль/дм <sup>3</sup>	1,980901 моль/дм <sup>3</sup>
Относительная стандартная неопределенность типа А, $u_{oA}$ (для 7 независимых определений)	0,002 %	0,002 %	0,003 %	0,008 %	0,007 %	0,007 %
Относительная стандартная неопределенность типа В, $u_{oB}$	0,005 %	0,005 %	0,005 %	0,009 %	0,009 %	0,009 %

**Таблица 4** Метрологические характеристики Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования

Наименование характеристики	Значение характеристики			
	массовая доля компонента	молярная доля компонента	массовая концентрация компонента	молярная концентрация компонента
Диапазон измерений	от 99,000 % до 100,000 %	от 99,000 % до 100,000 %	от 5 до 100 г/дм <sup>3</sup>	от 0,1 до 2 моль/дм <sup>3</sup>
Относительная стандартная неопределенность типа А, $u_{oA}$ (для 7 независимых определений), %	0,002 - 0,003	0,002 - 0,003	0,007 - 0,009	0,007 - 0,009
Относительная стандартная неопределенность типа В, $u_{oB}$ , %	0,005	0,005	0,009	0,009

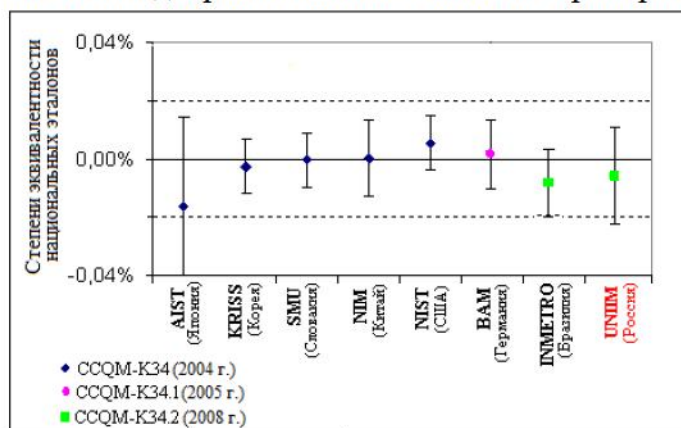
По данным таблицы 4 видно, что в разработанном эталоне удалось улучшить метрологические характеристики по сравнению с УВТ по стандартной неопределенности типа А более, чем в 3 раза, по стандартной неопределенности типа В более, чем в 2 раза.

Порядок передачи размера единиц от ГПЭ до рабочих средств измерений описан в разработанном национальном стандарте ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования», в разработке которого автор принимал участие. В отличие от ранее существовавшей схемы МИ 2639-2001 в соответствии с разработанным национальным стандартом предусмотрена передача единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонента вторичным и рабочим эталонам, в качестве которых используют не только стандартные образцы состава, но и высокоточные измерительные установки

В четвертой главе приведены результаты четырех международных сличений разработанного ГПЭ с зарубежными высокоточными установками и эталонами, основанными на методе кулонометрического титрования. В настоящее время в связи с исполнением международного «Соглашения о взаимном признании национальных эталонов...» (российские ГПЭ периодически принимают участие в ключевых сличениях с эталонами других стран, в результате которых устанавливается степень эквивалентности национальных измерительных эталонов, а при положительных результатах измерительные возможности национального метрологического института признаются и публикуются в открытой базе данных МБМВ. В процессе разработки ГПЭ его измерительные возможности были подтверждены участием в международных ключевых



сличениях под эгидой МБМВ по измерению содержания бифталата калия, хлороводородной кислоты и дихромата калия. В качестве примера на рис.6 представлены результаты ключевых



**Рис.6** Степени эквивалентности национальных эталонов по результатам сличений CCQM-K34, CCQM-K34.1 и CCQM-K34.2 «Количественное определение бифталата калия» (показаны значения расширенной неопределенности,  $k=2$ ).

сличений по измерению массовой доли бифталата калия. На рис.6 по оси y отложены степени эквивалентности эталонов разных стран. Степень эквивалентности равняется разности между результатом измерений, полученном на эталоне, и опорным значением, которое устанавливается в совещательном порядке по итогам сличений в зависимости от полученных результатов и их неопределенностей. По решению рабочей группы по электрохимии МБМВ в качестве опорного значения в сличениях, результаты которых представлены на рис. 6, принята медиана. Результаты международных сличений подтвердили, что разработанный ГПЭ находится на уровне национальных эталонов ведущих мировых метрологических центров.

В пятой главе приведены результаты исследований по разработке стандартных образцов состава твердых веществ этилендиаминтетрауксусной кислоты и хлорида калия и раствора соляной кислоты с применением ГПЭ. Значения характеристик неоднородности, стабильности и аттестованные значения СО оценены на основе результатов измерений с применением ГПЭ. При разработке СО твердых веществ состава ЭДТУ и хлорида калия неоднородность оценивалась методом однофакторного дисперсионного анализа. При разработке СО состава раствора соляной кислоты неоднородность не оценивали, т.к. материал стандартного образца является истинным раствором. Стабильность СО оценивали методами естественного и изохронного старения.

Метод кулонометрического титрования не является селективным, поэтому для подтверждения чистоты реактивов и режимов высушивания, использовались различные физико-химические методы: масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия, термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия, капиллярный электрофорез. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой использована для контроля элементного состава разрабатываемых СО состава чистых химических веществ. Квадрупольный масс-спектрометр использован для контроля отсутствия летучих компонентов примесей. Метод капиллярного электрофореза был применен для контроля катионного и анионного состава СО ЭДТУ и хлорида калия. Методы термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии использованы для уточнения режимов удаления гигроскопической влаги (температура и время сушки). ИК-Фурье спектроскопия использована для контроля отсутствия органических компонентов примесей. Результаты, полученные различными методами, подтверждают высокую степень чистоты химического состава разработанных СО.

Метрологические характеристики разработанных СО представлены в таблице 7.

В результате проведенных исследований разработаны новые типы СО, которые позволяют в России передавать единицы величин, характеризующих содержание компонента в жидких и твердых веществах и материалах, от ГПЭ, а также использовать их в международной деятельности при участии в ключевых сличениях эталонов. СО состава соляной кислоты был использован при сличении ГПЭ ГЭТ 176-2010 на основе кулонометрического титрования со вторичным эталоном ГВЭТ 176-1-2010 на основе объемного титриметрического метода анализа. СО состава ЭДТУ широко применяется для градуировки и контроля качества результатов измерений массовой доли азота анализаторов на основе метода Къельдаля и Дюма. СО состава хлорида калия может быть успешно применен для градуировки анализаторов хлорида калия на крупнейшем предприятии ОАО «Уралкалий».



**Таблица 7** Стандартные образцы состава химических веществ, метрологические характеристики которых установлены на ГЭТ 176-2010

Номер и наименование СО	Аттестованная характеристика	Аттестованное значение	Расширенная неопределенность аттестованного значения ( $k=2$ ), %	Срок годности СО	Область применения в титриметрии
ГСО 9655-2010 состава этилендиаминтетрауксусной кислоты	Массовая доля этилендиаминтетрауксусной кислоты, %	99,84	0,05	5 лет	Комплексонометрия
ГСО 9654-2010 состава раствора соляной кислоты	Молярная концентрация ионов водорода, моль/дм <sup>3</sup>	0,1007	0,04	1 год	Ацидиметрия
ГСО 9969-2011 состава хлорида калия	Массовая доля хлорида калия, %	99,91	0,02	1 год	Седиметрия

## ВЫВОДЫ

1. Разработана новая электрохимическая ячейка, преимуществами которой являются: меньший объем рабочей, промежуточной и вспомогательной камер; возможность продувки инертным газом всех трех камер; использование барботера со стеклянной фриттой на конце; наличие защитного экрана, предотвращающего потери пробы из-за разбрызгивания при продувке аргоном; возможность вытеснения электролита из промежуточной камеры в рабочую. В результате применения новой ячейки удалось достичь повышения чувствительности системы индикации конечной точки титрования и, как следствие снижения значения неопределенности, обусловленной фиксацией КТТ, в 1,5-2 раза; повысить эффективность продувки электролита инертным газом для минимизации мешающего влияния углекислого газа и кислорода воздуха и сократить время проведения этой процедуры при кислотно-основном титровании с 60 минут до 40 минут.

2. Оптимизированы режимы проведения предварительного, основного и заключительного титрований (установлены значения генераторного тока и времени) при измерениях на ГПЭ массовой доли основного компонента в чистых веществах и их растворах: бифталате калия, дихромате калия, соляной кислоте и ЭДТУ. В процедуру измерений добавлена стадия предварительного титрования, что позволяет устранить влияние электроактивных примесей и исключить аддитивные смещения, обусловленные несовпадением точки эквивалентности с точкой конца титрования. В стадии предварительного и заключительного титрования внедрена процедура перемешивания электролита: после каждого пропускания тока вытесняют электролит из промежуточной камеры в рабочую, чтобы выровнять концентрацию определяемого компонента в обеих камерах и зафиксировать равновесное значение индикаторного сигнала в зависимости от времени пропускания тока.

3. Уточнена математическая модель процесса измерений методом кулонометрического титрования путем учета влияния химических факторов. Проведена оценка вкладов различных источников неопределенности воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонента с помощью ГПЭ и показано, что наибольший вклад вносят следующие: повторяемость, плотность раствора (для жидких проб), масса навески, напряжение генераторного тока при основном титровании, сопротивление катушки, молярная масса, диффузия определяемого компонента в промежуточную и вспомогательную камеры, содержание в электролите  $\text{CO}_2$  для кислотно-основных реакций или  $\text{O}_2$  для окислительно-восстановительных реакций.

4. Разработана государственная поверочная схема в ранге национального стандарта ГОСТ Р 8.375.1-2011, которая предусматривает передачу единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах рабочим средствам измерений с помощью стандартных образцов и высокоточных измерительных установок. Последнее позволит обеспечить более эффективную систему передачи единиц при создании достаточного количества измерительных установок в различных регионах России.



5. Проведены международные сличения по измерению содержания компонентов в бифталате калия, соляной кислоте и дихромате калия под эгидой Международного бюро мер и весов, которые подтверждают, что измерительные возможности разработанного эталона находятся на мировом уровне. Полученные значения отклонений от опорных значений, установленных при ключевых сличениях, подтверждают адекватность математической модели, использованной для оценки неопределенности результатов измерений.

6. Впервые разработаны стандартные образцы состава твердых веществ этилендиамин-тетрауксусной кислоты и хлорида калия с аттестованными значениями массовой доли основного компонента и раствора соляной кислоты с аттестованным значением молярной концентрации ионов водорода, имеющие наивысшие метрологические характеристики в России (границы относительной погрешности аттестованных значений от  $\pm 0,02$  до  $\pm 0,05$  %).

7. Разработан государственный первичный эталон единиц ГЭТ 176-2010, который обеспечивает воспроизведение и передачу единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе метода кулонометрического титрования с наивысшей точностью в стране и на уровне мировых аналогов. Диапазон измерений массовой доли основного компонента – от 99,000 до 100,000 % с относительной расширенной неопределенностью от 0,011 % до 0,030 % при  $P=0,95$ . Точность измерений массовой доли основного компонента с применением ГЭТ 176-2010 улучшена в 1,5-3 раза по сравнению с УВТ 14-А-81.

### Список публикаций по теме диссертации

#### Публикации в научных изданиях, входящих в список ВАК РФ:

1. **Скутина, А. В.** Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования / А. В. Скутина, Г. И. Терентьев // Измерительная техника. – 2011. – № 9. – С. 4-8.

2. Стандартные образцы в системе качества измерений в аналитической химии / И.Е. Добровинский, Е.В. Осинцева, Г.И. Терентьев, **А.В. Скутина** // Заводская лаборатория. – 2007. – № 4. – С. 73-76.

3. Терентьев, Г.И. Обеспечение прослеживаемости измерений при выпуске и эксплуатации физико-химических средств измерений на основе стандартных образцов / Г.И. Терентьев, М.Ф. Кузнецова, **А.В. Скутина** // Заводская лаборатория. – 2009. – Т.75. – № 6. – С. 62-68.

#### Другие публикации

4. CCQM-K34 Final Report: Assay of potassium hydrogen phthalate / M. Máriássy, M. Breitenbach, C. Oberroeder, G.I. Terentiev, **A.V. Skutina** and etc. / Metrologia. – 2006. – Vol. 43. – Tech. Suppl. 08008. – 12 p.

5. Standard samples in the quality system for measurements in analytical chemistry / I.E. Dobrovinskii, E.V. Osintseva, G.I. Terent'ev, **A.V. Skutina** // Inorganic materials. – 2008. – Vol. 44. – № 14. – P. 1595-1598.

6. Кулонометрическое титрование – эффективный и высокоточный метод определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава веществ (материалов) и веществах особой чистоты / Ю.Н. Левченко, Г.И. Терентьев, Н.Л. Герасимова, М.Ф. Кузнецова, Н.А. Ким, **А.В. Скутина** // Стандартные образцы. – 2005. – № 1. – С. 21-26.

7. Применение стандартных образцов состава для передачи размера единицы массовой доли основного вещества от установки высшей точности кулонометрического титрования химическим реактивам и средствам измерений / Г.И. Терентьев, Ю.Н. Левченко, Н.Л. Герасимова, **А.В. Скутина** // Стандартные образцы в измерениях и технологиях : сб. тез. докл. – Екатеринбург, 2006. – С. 15.

8. Разработка стандартного образца состава кислоты борной, обогащенной изотопом бор-10 / Г.И. Кирьянов, А.Г. Чуев, Г.И. Терентьев, **А.В. Скутина** // Всероссийская конференция с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» : сб. тез. докл. – Екатеринбург, 2006. – С. 113.

9. Certified reference materials in system of quality of measurements in analytical chemistry / I.E. Dobrovinskij, E.V. Osintseva, G.I. Terentjev, **A.V. Skutina** // International Congress on Analytical Sciences (ICAS-2006) : Book of abstracts. – Moscow, 2006. – Vol. 1. – P. 142.

10. Терентьев, Г.И. Реализация прослеживаемости к единицам системы СИ при аттестации стандартных образцов и методик выполнения измерений / Г.И. Терентьев, **А.В. Скутина** // Трехсторонний семинар по процедурам учета и контроля при передачах ядерных материалов : сб. тез. докл. – Обнинск, 2006. – С. 49.



11. **Skutina, A.V.** Traceability of measurement results to the SI in the quantitative chemical analysis by the example of the certified reference material for composition of potassium dichromate, certified by the primary method of coulometric titration / 2-й международный конкурс «Лучший молодой метролог КОOMET-2007»: сб. науч. тр. – Харьков, 2007. – С. 23-26.
12. **Скутина, А.В.** Оценка бюджета неопределенности при аттестации государственного стандартного образца состава калия двуххромовокислого / А.В. Скутина, Г.И. Терентьев // Стандартные образцы. – 2007. – № 3. – С. 9.
13. **Скутина, А.В.** Анализ измерительных возможностей кулонометрической установки высшей точности УВТ 14-А-81 на основе измерений состава стандартных образцов бифталата калия производства США, Германии и Словакии / А.В. Скутина, Г.И. Терентьев // Вторая Всероссийская конференция с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: сб. тез. докл. – СПб, 2008. – С. 28-29.
14. Разработка государственного стандартного образца состава кислоты борной природного изотопного состава / **А.В. Скутина**, Г.И. Терентьев, Г.И. Кирьянов и др. // 3-я отраслевая конференция по метрологическому обеспечению измерений в Госкорпорации «Росатом»: сб. науч. тр. – Сочи, 2008. – С. 23.
15. **Скутина, А.В.** Совершенствование и сличение кулонометрической установки высшей точности УВТ 14-А-81 ФГУП «УНИИМ» с аналогичными установками других стран на основе количественного анализа бифталата калия и бихромата калия // 3-й международный конкурс «Лучший молодой метролог КОOMET-2009»: сб. науч. тр. – Минск, 2009. – С. 141-145.
16. **Скутина, А.В.** Установка высшей точности кулонометрического титрования ФГУП «УНИИМ» - реализация одного из первичных, высокоточных методов измерений состава химических веществ высокой чистоты / А.В. Скутина, Г.И. Терентьев, // Главный метролог. – 2009. – № 4. – С. 40-44.
17. **Скутина, А.В.** Реализация метода кулонометрического титрования на высшем метрологическом уровне / Съезд аналитиков России «Аналитическая химия – новые методы и возможности»: сб. науч. тр. – Москва, 2010. – С.
18. Зыскин, В.М. Применение метода кулонометрии для определения массовой доли основного компонента в стандартных образцах состава веществ / Зыскин В.М., **Собина А.В.**, Терентьев Г.И. и др. / IV Всероссийская конференция «Аналитические приборы»: тез. докл. – СПб, 2012. – С. 94.
19. **Собина, А.В.** Участие государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010 в международных ключевых сличениях / А.В. Собина, А.Ю. Шимолин, Г.И. Терентьев // Научно-практическая конференция «Измерения. Качество. Безопасность»: сб. науч. тр. – Екатеринбург, 2012 г. – С. 89-92.
20. Coulometric determination of amount content of potassium dichromate for comparability assessment through a bilateral comparison / P.P. Borges, W.B. Silva Junior, F.B. Gonzaga, **A. Sobina** and etc. // XX IMEKO World Congress Metrology for Green Growth: book of abstracts. – Busan, 2012. – 3 p.
21. ГОСТ Р 8.735.0-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.
22. МИ 3095-2008 Государственный стандартный образец состава калия двуххромовокислого 2-го разряда. Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в материале ГСО титриметрическим методом. – Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2008. – 19 с.
23. МИ 3174-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Установление прослеживаемости аттестованных значений. – Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2009. – 43 с.
24. Application of coulometric titration for the certification of primary reference materials of pure substances [Электронный ресурс]. – Режим доступа: / G. I. Terentiev, **A.V. Sobina**, A.J. Shimolin, V.M. Zyskin // American Journal of Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 5. – P. 559-565. – Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2014.59063>.