

УДК 53.089.68

**РЕЗУЛЬТАТИ МІЖНАРОДНИХ ЗВІРЕНЬ
ДЕРЖАВНОГО ПЕРВИННОГО ЕТАЛОНА рН ДЕТУ 05-03-07**

В.Г. Гаверилкін, начальник науково-виробничого відділу ДП “Укрметртестстандарт”, м. Київ

О.О. Манська, молодший науковий співробітник ДП “Укрметртестстандарт”, м. Київ

С.М. Нагібін, провідний науковий співробітник ДП “Укрметртестстандарт”, м. Київ

Л.В. Прокопенко, провідний науковий співробітник ДП “Укрметртестстандарт”, м. Київ



В.Г. Гаверилкін



О.О. Манська



С.М. Нагібін



Л.В. Прокопенко

Проведено міжнародні звірення національних еталонів за участю державного первинного еталона рН ДЕТУ 05-03-07. На підставі позитивних результатів звірень калібрувальні та вимірювальні можливості України (ДП “Укрметртестстандарт”) зареєстровано в базі даних ВІРМ.

International comparisons of National standards with participation of the State primary standard pH DETU 05-03-07 are conducted. On the ground of positive results of the comparisons, calibration and measurement capabilities of Ukraine (SE “Ukrmetrteststandart”) are registered in the database of VIPM.

Міжнародні звірення еталонів у галузі фізикохімії, як правило, проводяться за радіальною схемою, тобто учасники звірень – національні метрологічні інститути (НМІ) – отримують одночасно від координатора зразки речовини (розчину) – носія міри фізичної величини з приблизним її номінальним значенням. Такі звірення, на відміну від звірень в інших видах вимірювань, які проводять за іншими схемами, завершуються протягом декількох місяців замість декількох років.

Результати ключових звірень оцінюють відносно опорного значення x_{ref} (далі – KCRV від *key comparison reference value*), яке обчислюють одним із погоджених між учасниками методів на підставі результатів вимірювань x_i , наданих НМІ [1]. Задовільність результатів звірень оцінюють за критерієм E_n , обчисленим за рівнянням

$$E_n = \left| \frac{D_i}{U_{D_i}} \right|, \quad (1)$$

де D_i – ступінь еквівалентності згідно з різницею

$$D_i = x_i - \text{KCRV}; \quad (2)$$

U_{D_i} – розширена невизначеність ступеню еквівалентності, обчислена з відповідних складових згідно з виразом

$$U_{D_i} = 2\sqrt{u_{x_i}^2 + u_{\text{KCRV}}^2}. \quad (3)$$

Позитивний результат звірень відповідає значенню $E_n < 1$, і це означає, що KCRV знаходиться в зоні невизначеності u_{x_i} даних, наданих учасником.

Звірення національних еталонів рН проводять із застосуванням учасниками тільки первинного методу [2], тобто рН визначають згідно з рівнянням Нернста за результатами вимірювань електрорушійної сили (ЕРС) в електрохімічній комірці Харнеда типу І. При цьому величиною, за якою оцінюють еквівалентність результатів звірень, є значення функції кислотності $pa_i^0 = -\lg(a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})$, отримане екстраполяцією цієї функції на нульове значення молярності b_{Cl^-} хлорид-іонів, моль·кг⁻¹. Для модифікованої комірки Харнеда, яка використовується в державному первинному еталоні рН ДЕТУ 05-03-07 [3], функція кислотності визначається за рівнянням

$$pa_i^0 = -\lg(a_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-}) = \frac{1}{k} (E_{\text{H}_2/\text{H}^+} - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0) - \lg \left[\frac{p_{\text{атм}}}{101325} \left(1 - \frac{p_{\text{w}}^0}{101325} \right) \right], \quad (4)$$

де a_H – активність іонів водню; γ_{Cl} – коефіцієнт активності хлорид-іонів; k – коефіцієнт, обчислений за формулою $k=R \cdot T \cdot \ln 10 / F$; R – універсальна газова стала ($R=8,314510$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$) [4]; T – температура розчину, К; F – число Фарадея ($F=96485,309$ Кл·моль $^{-1}$) [4]; E_{H_2/H^+} – ЕРС водневого електроду, В; $E_{Ag/AgCl}^0$ – стандартний потенціал хлорсрібного електрода, В; $p_{атм}$ – атмосферний тиск під час вимірювань, що дорівнює парціальному тиску водню, Па; p_w^0 – парціальний тиск насичених парів води за відповідної температури і атмосферного тиску 101325 Па, Па; 101325 Па – атмосферний тиск за нормальних умов.

Обов'язковими для звірень із використанням розчинів є процедури (проводить НМІ-координатор звірень) ретельного очищення вихідних реактивів для приготування розчинів, контролю їх гомогенності після приготування і стабільності протягом усього періоду від приготування до закінчення експериментальних досліджень. За результатами зважування зразків розчинів перед розсиланням і після отримання учасниками звірень здійснюється контроль відсутності витоків чи випаровування розчину або пошкоджень тари, які можуть впливати на результати вимірювань, через можливу розгерметизацію посудини з розчином під час транспортування.

Основними компонентами бюджету невизначеності результатів визначення функції кислотності, згідно з рівнянням (4), є невизначеності типів А і В результатів вимірювань ЕРС електрохімічної комірки та невизначеність стандартного потенціалу хлорсрібного електрода $E_{Ag/AgCl}^0$. Ці складові обчислюються згідно з вимогами Настанов [5] і містять у свою чергу невизначеності значень температури, атмосферного тиску та молярності хлорид-іонів.

Остання складова дає, як правило, найбільший вклад у сумарну стандартну невизначеність остаточного результату.

Першими міжнародними звіреннями ДЕТУ 05-03-07 були тристоронні звірення національних еталонів рН, проведені SMU (Словаччина), NIMT (Таїланд) і ДП “Укрметртестстандарт” у 2006 р. Звірення проведено з використанням фосфатного буферного розчину рН~7 (нейтральне середовище), наданого координатором – Словацьким метрологічним інститутом (SMU), одним із провідних інститутів у галузі електрохімічних вимірювань.

Розчин готувався із осушених реактивів KH_2PO_4 (масова частка в розчині – приблизно 0,00267 г/г) і Na_2HPO_4 (0,00380 г/г) та деіонізованої води.

Результати визначення функції кислотності за температури 25 °С та обчислення їх розширеної невизначеності згідно з Настановами [5] наведено в табл. 1 та на рис. 1. Опорне значення не обчислювалося. Результати визначення функції кислотності, отримані UMTS (ДП “Укрметртестстандарт”) і SMU, різняться між собою на 0,0003 (0,004 %), тобто практично збігаються. Результат NIMT відрізняється від інших на 0,6 % і визнаний незадовільним.

Міжнародні ключові звірення еталонів рН за проектами Консультативного комітету з кількості речовин (CCQM) Міжнародного бюро мір та ваг (BIPM) CCQM-K18 та CCQM-K20 розпочалися невдовзі після затвердження та введення в дію ДЕТУ 05-03-07. Враховуючи досвід успішної участі в міжнародних пілотних і ключових звіреннях CCQM еталонів електролітичної провідності [6] та позитивний результат зазначених вище тристоронніх звірень, ДП “Укрметртестстандарт” приєдналося до нових проектів CCQM, пропустивши стадію

Таблиця 1

Результати тристоронніх звірень

НМІ	Країна	Функція кислотності pa_i^0	Розширена невизначеність $U (k=2)$
NIMT	Таїланд	7,0712	0,1725
SMU	Словаччина	7,1105	0,0030
UMTS	Україна	7,1108	0,0042

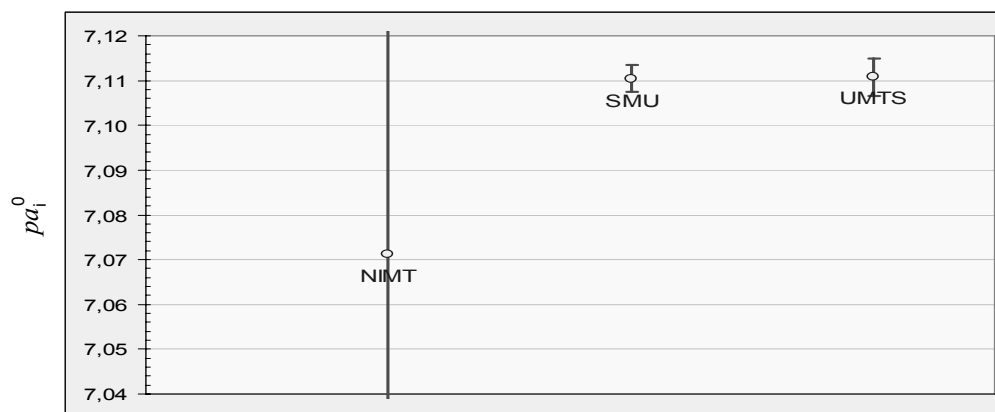


Рис. 1. Графічне відображення результатів тристоронніх звірень

плотних звірень з аналогічною програмою, проведених раніше для відпрацювання методики досліджень.

Звірення ССQM-K18 “рН карбонатного буферного розчину” (координатор – SMU) проведено в період з серпня 2006 до квітня 2007 р. за участі 13 НМІ Європи, Азії, США та Південної Америки з використанням водного карбонатного буферного розчину на основі NaHCO_3 (масова частка – 0,00458 г/г) рН~10 (лужне середовище) за температури 25 °С [7]. Результати визначення функції кислотності $p\text{a}_i^0$ та обчислення невизначеності результатів, надані учасниками звірень, наведено в табл. 2 та на рис. 2.

KCRV звірень ССQM-K18 обчислено методами середнього арифметичного, середнього зваженого, ММ-медіани та медіани і не дуже різняться між собою (табл. 3).

Остаточо за KCRV прийнято значення медіани $p\text{a}_i^0=10,1985$ з невизначеністю $u_{\text{KCRV}}= 0,0019$ ($k=1$), яку обчислено за формулою

$$u_{\text{KCRV}} = \frac{1,858}{\sqrt{n-1}} \text{median}(|p\text{a}_i^0 - \tilde{x}|),$$

де $p\text{a}_i^0$ – значення функції кислотності, отримане кожним з учасників; \tilde{x} – середнє значення результатів; n – загальна кількість НМІ-учасників.

Ключові звірення ССQM-K20 “рН тетраоксалатного буферного розчину” (НМІ-координатор – NIST, США) [8] проведено в період з вересня 2007 до вересня 2008 р. майже з тим самим складом учасників, що й ССQM-K18.

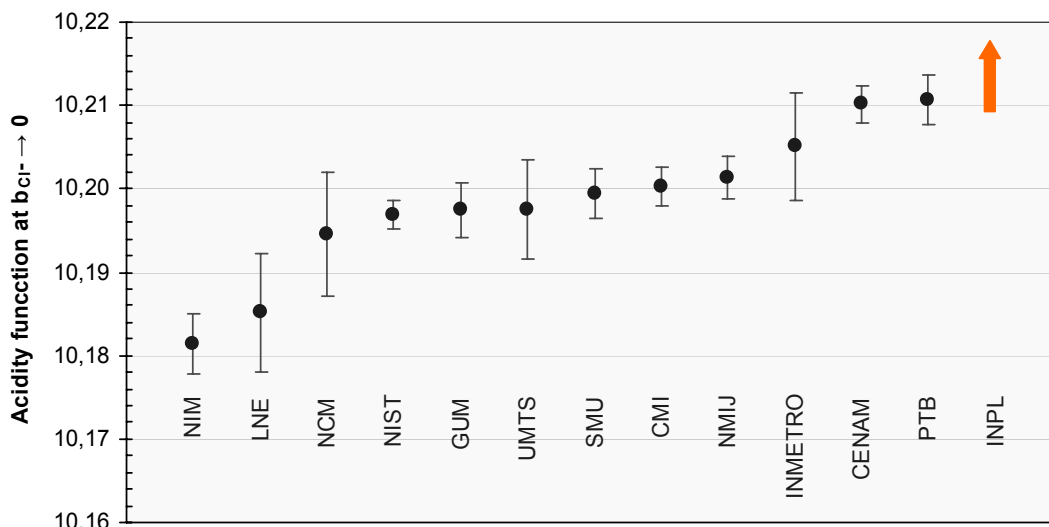
Звірення проведено первинним методом із використанням буферного розчину рН~1,7 (кисле середовище) на основі калію тетраоксалату двоводного $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (масова частка води у розчині – 0,989204 г/г).

Результати визначення функції кислотності за температур 15, 25 та 37 °С та обчислення невизначеності результатів, надані учасниками звірень, наведено в табл. 4 та на рис. 3–5.

Таблиця 2

Результати міжнародних звірень ССQM-K18

НМІ	Країна	Функція кислотності $p\text{a}_i^0$	Стандартна невизначеність u ($k=1$)
NIM	Китай	10,1815	0,0018
LNE	Франція	10,1852	0,0036
NCM	Болгарія	10,1945	0,0037
NIST	США	10,1969	0,0008
GUM	Польща	10,1975	0,0017
UMTS	Україна	10,1975	0,0030
SMU	Словаччина	10,1995	0,0015
СМІ	Чехія	10,2003	0,0012
NMIJ	Японія	10,2014	0,0013
INMETRO	Бразилія	10,2051	0,0032
CENAM	Мексика	10,2102	0,0011
PTB	Німеччина	10,2107	0,0015
INPL	Ізраїль	10,2648	0,0049



Coordinating Laboratory: SMU

Рис. 2. Графічне відображення результатів звірень ССQM-K18

Таблиця 3

Оцінка KCRV за проектом CCQM-K18

Оцінка	Значення pa^0	Невизначеність u ($k=1$)
Середнє арифметичне	10,1984	0,0025
Середнє зважене	10,2002	0,0021
Медіана	10,1985	0,0019
ММ-медіана	10,1990	0,0020

Таблиця 4

Результати ключових звірень CCQM-K20

НМІ	Країна	15 °C		25 °C		37 °C	
		pa^0	U ($k=2$)	pa^0	U ($k=2$)	pa^0	U ($k=2$)
CENAM	Мексика	1,7808	0,0058	1,7918	0,0051	1,8050	0,0024
ČMI	Чехія	1,7827	0,0041	1,7933	0,0045	1,8074	0,0039
DFM	Данія	1,7816	0,0029	1,7911	0,0028	1,8078	0,0043
GUM	Польща	1,7889	0,0038	1,7990	0,0038	1,8133	0,0044
INMETRO	Бразилія	1,7718	0,0029	1,7867	0,0056	1,7995	0,0061
INPL	Ізраїль	1,8141	0,0082	1,8222	0,0078	1,8345	0,0079
NCM-BIM	Болгарія	–	–	1,7788	0,0044	1,8001	0,0046
	(виправл.)	–	–	1,7825	0,0044	1,8035	0,0046
NIST	США	1,78423	0,00077	1,7928	0,0010	1,8061	0,0014
NMIJ	Японія	1,7844	0,0022	1,7934	0,0022	1,8077	0,0022
SMU	Словаччина	1,7818	0,0020	1,7917	0,0020	1,8068	0,0020
UMTS	Україна	1,7828	0,0038	1,7897	0,0028	1,8035	0,0032
ВНИИФТРИ	Росія	1,7838	–	1,7915	–	1,8057	–

Цього разу із KCRV, обчислених різними методами (табл. 5), остаточно було вибрано середнє зважене значення функції pa_i^0 , яке дорівнює 1,7833 (15 °C); 1,7922 (25 °C) та 1,8063 (37 °C) з розширеною невизначеністю ($k=2$) 0,0020; 0,0016 та 0,0013 відповідно.

KCRV розраховано за формулою

$$KCRV = \sum_{i=1}^n w_i pa_i^0,$$

де n – число учасників; w_i – ваговий коефіцієнт для i -го учасника; pa_i^0 – результат i -го учасника.

Ваговий коефіцієнт оцінено через невизначеності $u(x_i)$ за рівнянням

$$w_i = \frac{1}{u^2(x_i)} / \sum_{i=1}^n \frac{1}{u^2(x_i)}.$$

Стандартну невизначеність зваженого середнього $u_E(KCRV)$ розраховано для кожної температури як зовнішнє узгоджене значення за формулою

$$u_E(KCRV) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (pa_i^0 - KCRV)^2}{n-1}}.$$

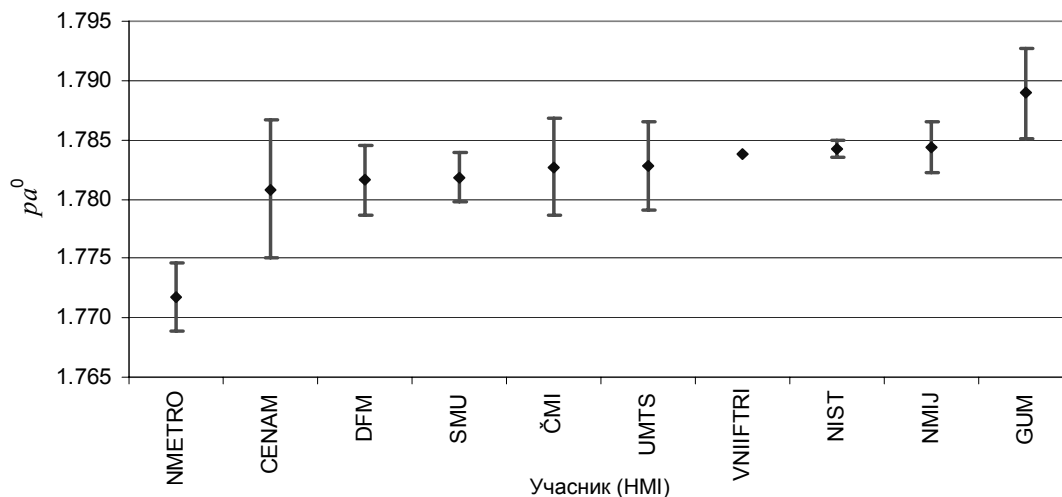


Рис. 3. Графічне відображення результатів звірень CCQM-K20 (15 °C)

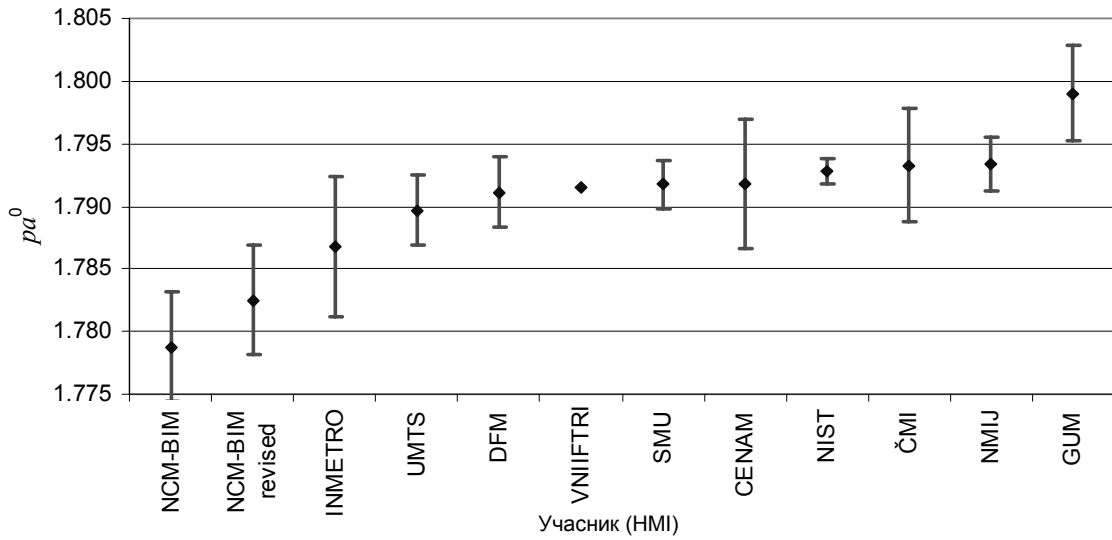


Рис. 4. Графічне відображення результатів звірень CCQM-K20 (25 °C)

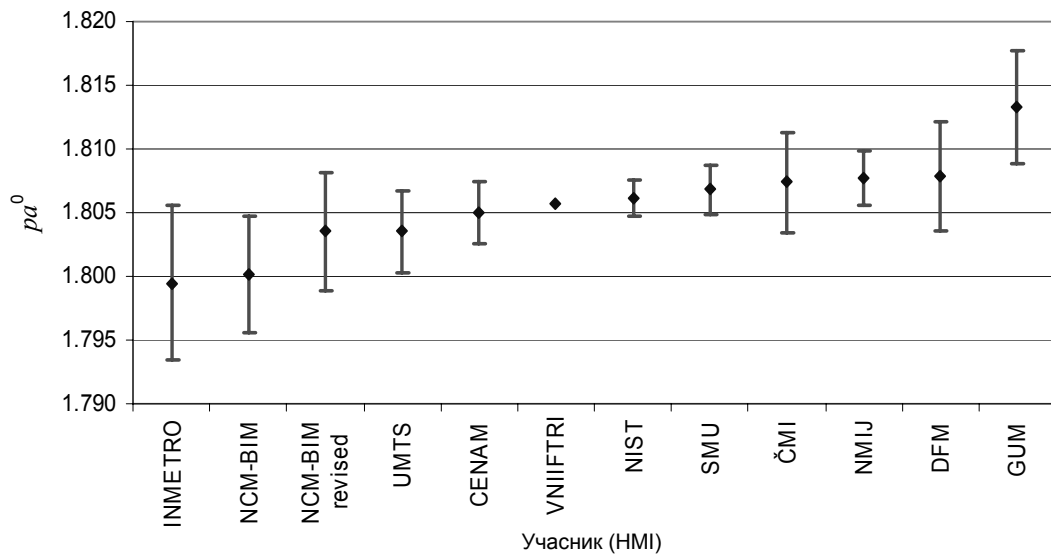


Рис. 5. Графічне відображення результатів звірень CCQM-K20 (37 °C)

Таблиця 5

Оцінка KCRV за проектом CCQM-K20

Метод	15 °C		25 °C		37 °C	
	KCRV	$u (k=2)$	KCRV	$u (k=2)$	KCRV	$u (k=2)$
Середнє арифметичне	1,7821	0,0030	1,7912	0,0028	1,8061	0,0022
Середнє зважене	1,7833	0,0020	1,7922	0,0016	1,8063	0,0013
Медіана	1,7827	0,0020	1,7918	0,0020	1,8065	0,0018
ММ-медіана	1,7828	0,0054	1,7918	0,0060	1,8062	0,0018

У табл. 6 наведено результати обчислення ступеню еквівалентності згідно з рівнянням (2) та стандартної невизначеності згідно з рівнянням (3), але для $k=1$. (Ступінь еквівалентності даних ВНИИФТРИ не визначався, оскільки учасником не було надано оцінку невизначеності власних результатів. INPL було застосовано для вимірювань відмінний від первинного метод, тому його дані не враховано для обчислення KCRV).

Як видно із графіків рис. 1–5, результати вимірювань із застосуванням ДЕТУ 05-03-07 в усіх

звіреннях знаходяться близько до KCRV і входять до групи із 6–8 кращих результатів, які мають високий ступінь еквівалентності. У табл. 7 наведено оцінку за критерієм E_p , обчисленим за рівнянням (1), яка підтверджує успішність участі ДЕТУ 05-03-07 у звіреннях еталонів рН.

Позитивні результати зазначених тристоронніх та ключових звірень стали підставою для реєстрації у ВІРМ калібрувальних та вимірювальних можливостей (КВМ) України (ДП “Укрметрест-стандарт”) у галузі вимірювань рН. Під час чергового

Ступінь еквівалентності результатів CCQM-K20

НМІ	15 °C		25 °C		37 °C	
	D_i	$u(k=1)$	D_i	$u(k=1)$	D_i	$u(k=1)$
KCRV	1,7833	0,0010	1,7922	0,0008	1,8063	0,0007
CENAM	-0,0025	0,0031	-0,0004	0,0027	-0,0013	0,0014
CMI	-0,0006	0,0023	0,0011	0,0024	0,0010	0,0021
DFM	-0,0017	0,0018	-0,0011	0,0016	0,0015	0,0023
GUM	0,0056	0,0021	0,0068	0,0021	0,0070	0,0023
INMETRO	-0,0116	0,0018	-0,0055	0,0029	-0,0069	0,0031
INPL	0,0308	0,0042	0,0300	0,0040	0,0282	0,0040
NCM-BIM	-	-	-0,0097	0,0023	-0,0028	0,0024
NIST	0,0009	0,0011	0,0005	0,0009	-0,0002	0,0010
NMIJ	0,0010	0,0015	0,0012	0,0013	0,0014	0,0013
SMU	-0,0015	0,0014	-0,0005	0,0013	0,0005	0,0012
UMTS	-0,0005	0,0021	-0,0025	0,0016	-0,0028	0,0017
ВНИИФТРИ	-	-	-	-	-	-

Таблиця 7

Оцінка результатів міжнародних звірень за критерієм E_n

Рік	Шифр звірень	Координатор	Значення pa_i^0	Невизначеність $u_{x_i}(k=1)$	Критерій E_n
2006	Trilateral	SMU	7,1108	0,0021	0,06
2006–2007	CCQM-K18	SMU	10,1975	0,0030	0,14
2007–2008	CCQM-K20	NIST	1,7828	0,0019	0,12
			1,7897	0,0014	0,78
			1,8035	0,0016	0,80

раунду перегляду КВМ (2011 р.) Консультативним комітетом CCQM було прийнято рішення про перехід від зазначеного у КВМ діапазону значень рН до конкретних значень рН, що відповідають первинним буферним розчинам згідно з Рекомендаціями [2]. Таким чином, КВМ ДП “Укрметгестстандарт” трансформувалися із 3 у 6 рядків КВМ, які охоплюють практичний діапазон вимірювань рН від 1,6 до 10.

Висновки. Результати багатосторонніх міжнародних звірень, у тому числі ключових за проектами CCQM-K18 та CCQM-K20, проведених за участю державного первинного еталона рН ДЕТУ 05-03-07, свідчать про належний сучасний науково-технічний рівень еталона та методу відтворення значень рН. Реєстрація КВМ України у галузі рН-метрії відкриває нові можливості для вдосконалення метрологічного забезпечення цього виду вимірювань у країні та розвитку міжнародного співробітництва, у тому числі на міжнародному ринку надання метрологічних послуг.

Список літератури

- Cox M.G. The evaluation of key comparison data / M.G. Cox // *Metrologia*. – 2002. – Vol. 39. – P. 589.
- Measurement of pH. Definition, standards and procedures (IUPAC Recommendations 2002) / R.P. Buck [et al.] // *Pure appl. chem.* – 2002. – Vol. 74, No 11. – P. 2169 – 2200.
- Эталонная база Украины в области электрохимических величин / М.С. Рожнов, В.Г. Гаврилкин, С.Н. Нагибин, Л.В. Прокопенко // *Метрология физико-химических измерений: сб. / под ред. Л.А. Конопелько и М.С. Рожнова.* – СПб, 2011. – С. 215–252.
- Метрологія. Одиниці фізичних величин. Фізичні сталі та характеристичні числа. Основні положення, позначення, назви та значення: ДСТУ 3651.2-97. – [Чинний від 1999-01-01]. – К.: Держстандарт України, 1998. – 13 с. – (Державний стандарт України).
- Guide to the expression of uncertainty in measurement. – First edition – Geneva: ISO, 1995. – 101 p. (Руководство по выражению неопределенности измерений: пер. с англ. под науч. ред. В.А. Слаева. – СПб.: НПО “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева”, 1999. – 136 с.
- Гаврилкін В. Ключові звірення еталонів електролітичної провідності рідин / В. Гаврилкін, С. Нагібін, Л. Прокопенко // *Метрологія та прилади.* – 2007. – № 3. – С. 10–14.
- Final report of key comparison CCQM-K18: pH of carbonate buffer / L. Vyskocil [et al.] // *Metrologia*. – 2007. – 44, Tech. suppl. – 08011.
- Pratt K.W. Final report on key comparison CCQM-K20: pH of tetroxalate buffer / K.W.Pratt // *Metrologia*. – 2009. – 46, Tech. suppl. – 08022.