



**ЮГОЗАПАДЕН УНИВЕРСИТЕТ “НЕОФИТ РИЛСКИ”**

**гр. Благоевград**

**Природо-математически факултет**

**Катедра „Химия”**

**МЕТРОЛОГИЧНИ АСПЕКТИ В ХИМИЧНИТЕ  
ИЗМЕРВАНИЯ  
АВТОРЕФЕРАТ**

представен от  
**Димка Стойчева Иванова**

за присъждане на  
образователната и научна степен “Доктор”  
**в област 4. Природни науки, математика и  
информатика,  
направление 4.2. Химически науки**

**Научен ръководител: доц. д-р Петко Манджуков**

**БЛАГОЕВГРАД 2017 г.**

Дисертационният труд е написан на 161 стр. формат А4. Съдържа 39 таблици и 41 фигури.

Номерацията на фигурите и таблиците в автореферата съответства на тази в доктората. Цитирани са 116 литературни източника.

Дисертационният труд е изработен в катедра „Химия” към Природо-математически факултет на ЮЗУ „Неофит Рилски”, гр.Благоевград.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 26.10.2017 г. в катедра „Химия” към Природо-математически факултет на ЮЗУ „Неофит Рилски”, гр.Благоевград, ул. „Тодор Александров” № 56, ет.3

## УВОД

Надеждните резултати от химични измервания са от съществено значение, за да се вземат правилни, отговорни и обосновани решения. Химичните измервания засягат ежедневието на всеки гражданин и са основни и жизнено важни за функционирането на съвременното общество.

Всепризнато от международната метрологична общност е, че традиционно прилаганите подходи в химичните измервания трябва да се развият и да се въведат принципите на метрология в химията, които включват:

- метрологична проследимост на измерванията;
- прилагане на верифицирани и валидирани процедури за измерване;
- оценяване на неопределеността от измерване;
- използване на сертифицирани референтни материали;
- участие в междублабораторни сравнения.

В областта на химичните измервания начините и подходите за осигуряване на надежден и метрологично проследим референтен елемент, към който да се отнасят резултатите от измервания, са значително по многообразни и обикновено по-сложни от подходите, прилагани при класическите физични измервания като напр. измерване на маса, температура и време. Една от причините е, че съществува голямо разнообразие от химични съединения и матрици, в които те се срещат като води, почви, храни, въздух и др. Ако се следва логиката на физичните измервания, означава да се създават еталони за всички тези разновидности, което на практика е невъзможно. Освен това обикновено целта на химичните измервания е да се определят някои от компонентите, които представляват интерес, а не целия състав на пробата. Общият състав остава почти винаги неизвестен и следователно условията на заобикаляща среда, в която се извършват измерванията, не могат да се дефинират и контролират.

Резултатите от химичните измервания са проследими както до единици от международната система SI, до еталони или референтни методи, така и до (сертифицирани) референтни материали. Референтните материали могат да осигуряват метрологична проследимост до Международната система SI и/или до друг референтен елемент в зависимост от степента на охарактеризиране и компетентността на производителите, съгласно общоприетите критерии като акредитация и международно признати възможности за измерване и калибриране

Прилагането на принципите на метрология в химията в дисертацията са

илюстрирани с различни примери при литературния обзор, и експериментално при измерване на величината водороден показател-рН. Измерването на рН е чрез прилагане на първичен метод на измерване, осигуряващ концепцията за метрологична проследимост и придържане към международна Конвенция съгласно препоръка на IUPAC от 2002 г. Експерименталната част включва изследване на метрологичните характеристики на Националния еталон на Р.България за рН, валидиране на процедурата за първично измерване чрез участие в международни сравнения, организирани на най-високо ниво и международно признаване на възможностите за измерване на рН чрез вписване в базата данни на Международното бюро за мерки и теглилки ([www.bipm.org](http://www.bipm.org)).

Прилагането на първичния метод чрез електрохимична клетка без пренос на йони, тип “*Harned*” е свързано с разработване на подходяща конструкция на клетката, създаване и валидиране на методики за приготвяне на водородни и сребърно-хлоридни йони, както и приготвяне на сертифицирани референтни материали за рН, изследване на влияния върху стойността на рН. Разгледани са и други приложения на първичното реализиране на рН единицата за измерване, свързани с производство на сертифицирани референтни материали за рН и осигуряване на референтни стойности за междублабораторни сравнения.

## ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Предмет на настоящата дисертация са принципите на метрология в химията, за които е направен обширен литературен обзор и демонстрирането им чрез измерването на величината „водороден показател-рН“ по първичен метод.

За реализиране на целта са поставени следните задачи:

- Разясняване на реализирания принцип на измерване, заложен в Националния еталон за рН на Р. България, който се съхранява и използва в Българския институт по метрология - Национален център по метрология (БИМ-НЦМ) чрез използване на подходяща електрохимична клетка без пренос на йони, известна като тип “*Harned*”, разработена по собствен проект.
- Изследване на метрологичните характеристики на Националния еталон за рН чрез измерване на буферни разтвори в киселата, неутрална и алкална област при различни температури – 25 °C, 37 °C и 40 °C.

- Изготвяне на бюджет на неопределеността на измерване за три буферни разтвори чрез прилагане на общоприетия подход за оценка на неопределеността „GUM“ чрез анализ на източниците на неопределеност.
- Изготвяне на методики за производство на водородни, сребърнохлоридни електроди.
- Изследване на влияния върху стойността на рН.
- Представяне на примери за приложимост на първичния метод за определяне на рН при производство на сертифицирани референтни материали за рН, и използването им за организиране на междулабораторни сравнения на национално ниво.

## ОСНОВНИ АСПЕКТИ НА ИЗМЕРВАНЕ НА рН

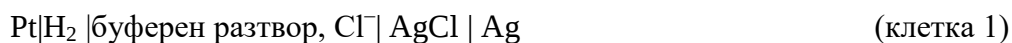
Концепцията за рН е уникална измежду физикохимичните величини. От гледна точка на дефиницията  $pH = -\lg a_{H^+}$ . Тя включва като величина единичен йон, а именно активността на водородния йон, който е неизмерим по термодинамично валиден метод и изисква Конвенция за неговата оценка.

Тъй като рН се определя от активността на единствен йон, водородния, тя не може да бъде определена във фундаментални (или основни) единици от някаква система за измерване; по този начин се появява проблем при осигуряване на подходяща база за проследимостта на измерванията на рН.

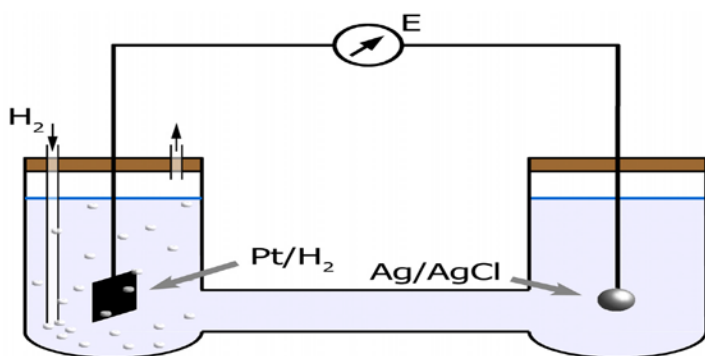
През 2002 г. IUPAC (Международен комитет по чиста и приложна химия) издава препоръка за преразглеждане рН скалата, основана на концепцията за първичната референтна процедура за измерване на рН. Използването на клетка тип „*Harned*“ отговаря на критериите за първична референтна процедура на измерване, така че рН стойност, получена по този начин, е недвусмислено метрологично проследима към Международната система единици, SI, с единица за измерване числото едно. Буферен разтвор, чието рН е измерено в клетка тип „*Harned*“ може да се класифицирана като първичен еталон за измерване. Ако се използва клетка тип „*Harned*“, но не се работи на най-високото метрологично ниво или ако се използват други процедури, които сравняват рН на разтвор с това на първичния еталон за измерване, буферите се класифицират като вторични еталони.

Първичните стандартни стойности на рН се определят от данните за електродвижещото напрежение ( $e_{\text{дн}}$ ) на електрохимична клетка, без пренос на йони, (тип „*Harned*“) с помощта на водороден електрод. Първични разтвори, чиято стойност е определена в клетка тип „*Harned*“, имат добра възпроизводимост и ниска неопределеност. Клетките, които включват стъклени електроди и течностни преходи имат значително по-високи неопределености.

Първичните буферните разтвори, препоръчани в момента от IUPAC установяват т.нар. многоточков рН протокол, разработен от *Bates* и сътрудници на Националното бюро за стандарти (NBS), сега Националният институт за стандарти и технологии на САЩ (NIST). Всеки първичен буфер е разреден воден разтвор, йонната сила, на който е равна или по-малка от  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Процедурата за първично измерване на рН на първичния референтни буферни разтвори, които са на върха на метрологичната верига за проследимост, се прилага основно от Национални метрологични институти (НМИ) или от институти с делегирани права (*Designated Institutes*). Клетка тип „*Harned*“ [84] е клетка без пренос на йони, състояща се от водороден и сребро/сребърно-хлориден електрод от вида:



На фиг. 9 е представена схематично клетка тип „*Harned*“, която прилага метода за определяне на рН, основаващ се на Конвенцията на *Bates- Guggenheim*.



Фиг. 9 Клетка за първично измерване на рН с  $\text{Pt}/\text{H}_2 | \text{Ag}/\text{AgCl}$  (т.нар. „*Harned*“ клетка)

Като се избягва течностния преход, потенциалът на клетката се определя само от потенциала на електрода. Хлоридните йони се добавят към буферния разтвор, който се измерва, в няколко концентрации/ молажности с цел да се стабилизира потенциала на сребро/сребърно-хлоридния електрод.

Международно съгласуваната основа за първичните измервания на рН е измерване на потенциалната разлика между водороден платинов електрод и сребро/сребърно хлориден електрод, потопени в електрохимична клетка, пълна с първичен разтвор рН буфер. Определението на рН включва активността на единичен йон и не може да се реализира без допълнителни термодинамични допускания. Проследимостта до SI може да се постигне, ако се вземе под внимание неопределеността от Конвенцията на Бейтс-Гугенхайм (използвана при изчисляването на коефициента на активност на хлоридния йон). Стойности на рН, които включват всички източници на неопределеност с изключение на тази, дължаща се на Конвенцията на Бейтс-Гугенхайм, се разглеждат като конвенционални рН стойности.

Ако неопределеността на измерванията се изчислява чрез включване на Конвенцията за активността на водородния йон, тогава резултата е проследим до международно приетата система единици SI.

Първичното измерване на рН води до получаване на величина, известна като "киселинна функция"

$$p_a = -\log(a_{H^+} \gamma_{Cl^-}) \quad (13)$$

където

$\gamma_{Cl^-}$  е коефициентът на активност на  $Cl^-$  йони за съответната молалност,  $m_{Cl^-}$ .

За да се получи рН от измерената киселинна функция,  $p_a$ , са необходими две стъпки:

- стойностите на киселинната функция,  $p_a$  се екстраполират линейно до нулева концентрация на хлоридния йон,  $m_{Cl^-} \rightarrow 0 \text{ mol.kg}^{-1}$ , в резултат, на което се получава  $p_{a0}$  (стойността съответства на нулева хлорна моланост).

- оценяване се стойността на коефициента на активност на  $Cl^-$ ,  $\gamma_{Cl^-}^0$ , при йонната сила на буфера без добавен хлориден йон, като се използва формулата на Дебай и Хюкел и Конвенцията на Бейтс-Гугенхайм.

Тези стъпки се описват със следното уравнение [83]:

$$pH = \lim_{b_{Cl^-} \rightarrow 0} \left\{ \frac{(E_1 - E^0)F}{RT \ln 10} + \lg \left( \frac{b_{Cl^-}}{b^0} \right) \right\} - \frac{A I^{1/2}}{1 + 1.5(I/b^0)^{1/2}}, \quad (14)$$

където:

$A$  е константата на Дебай и Хюкел (получава от таблици за съответната температура на експеримента),  $\text{mol}^{-1/2} \cdot \text{kg}^{-1/2}$

$I$  – йонната сила на разтвора,  $\text{mol kg}^{-1}$

$E_I$  – разликата на потенциала на клетката, V

$E^o$  – стандартния електроден потенциал на клетката, V

$F$  – константата на Фарадей, C/mol

$b^o$  – стандартната молалност ( $1 \text{ mol/kg}$ )

$b_{Cl^-}$  – молалност на хлоридите в разтвора

$R$  – газовата константа, J/Kmol

$T$  – температура, при която се извършват измерванията, K.

Процедурата за измерване на pH чрез клетка тип „Harned“ отговаря на критериите за първична процедура на измерване когато:

- стойността на pH се получава по добре дефиниран модел, в който всички променливи могат да бъдат определени експериментално в единици от системата SI и

- всички източници на неопределеност на измерването са идентифицирани и приносите са изразени количествено, включително и тези, свързани с Конвенцията на *Bates–Guggenheim*.

Неопределеността на измерване, присъединена към pH стойността, произлизаща от използването на конвенцията на *Bates–Guggenheim* за установяване на  $-\lg(\gamma_{Cl^-})$  е оценена на 0,01 като разширена неопределеност ( $k = 2$  при ниво на доверителна вероятност приблизително 95 %). В същото време, експерименталната разширена неопределеност ( $k = 2$ ) типично за първично измерване на pH е само 0,004. Ако към неопределеността от измерване не е включена неопределеността от използване на *Bates–Guggenheim* конвенцията, резултатите все пак са проследими към SI единицата едно. В случая когато към неопределеността на резултата от измерването не са включени всички неопределености, в бъдеще, ако бъде подобрена количествената стойност на коефициента на активност на хлоридния йон,  $(\gamma_{Cl^-}^o)$ , тогава резултата от измерване, получен по новото уравнение, няма да е сравним с по-рано получения резултат.

По тази причина при деклариране на неопределеността от измерване на референтните стойности и стойностите на сертифицираните референтни материали за pH в базата данни на BIPM (Международно бюро за мерки и теглилки) изрично се подчертава дали се включва неопределеността от използване на Конвенцията на *Bates–Guggenheim*. Повечето метрологични институти, определящи pH по първичен метод с клетка тип „Harned“, не я включват, но изрично го обявяват. Възможностите за

измерване и калибриране (Calibration and measurement capabilities, CMCs) на Р.България също не включват неопределеността от Конвенцията на Bates–Guggenheim, но дават указание, че тя се оценява на 0,01, [http://kcdb.bipm.org/appendixC/country\\_list\\_QM.asp](http://kcdb.bipm.org/appendixC/country_list_QM.asp). На практика само NIST, САЩ обелязват в CMCs за pH, че неопределеността на сертифицираните стойности в сертификатите на CRM (Certified Referens Material, сертифициран референтен материал) включва неопределеността от Конвенцията на Bates–Guggenheim, но в неопределеността на референтните стойности на CRM не се включва неопределеността от Конвенцията на Bates–Guggenheim.

Директно приписване на pH стойност и присъединена неопределеност на конкретен разтвор може да бъде направено само чрез първична референтна процедура на измерване. Водните буферни разтвори обикновено се приготвят гравиметрично от твърди материали. Не само чистотата на материала е важна, но и неговата стехиометрия. Твърдите вещества, от които се получават първичните буферни разтвори са сертифицирани не за чистота, а за свойството pH.

Параметрите, на които трябва да отговаря един буферен разтвор, за да се определи като първичен, освен използване на клетка тип „Harned“ са следните:

- висок буферен капацитет в обхват от 0,016 (mol OH<sup>-</sup>)/pH до 0,07 (mol OH<sup>-</sup>)/pH;
- малка стойност на дисоциация (малка промяна на pH с промяна в концентрацията на буфер) в обхват от 0,01 до 0,20;
- малка зависимост на pH от температура,  $< \pm 0,01 \text{ K}^{-1}$ ;
- нисък остатъчен течностен потенциал на прехода (LJP)  $< 0,01$  в pH ;
- йонна сила  $\leq 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ , която да позволява да се прилага Конвенцията на Бейтс-Гугенхайм;
- възпроизводима чистота на подготовка (разликата от партида до партида да е  $|\Delta pH(PS)| < 0,003$ );

Разпространението на проследимостта на pH измерванията към крайните потребители на pH измервания се осигурява чрез течни буферни разтвори или твърди материали.

Стабилността и срокът на годност са проблемни точки за буферните разтвори, особено за течните CRM, които се използват директно, както и за буферните разтвори в алкалната област. Твърдите CRM имат по-дълъг срок на годност (над 10 години), но при тях се изисква потребителят да ги подготви така, че неопределеността им да е ниска.

Хомогенността на СРМ се оценява и в двата подхода.

Различните НМИ използват различни подходи за разпространение на проследимостта в зависимост от исторически практики, съществуването на междинно ниво (калибриране) и др.

В България се произвеждат първични буфери в БИМ, като през годините е имало производители на референтни материали – течни буфери и твърди субстанции, които са охарактеризирани чрез калибриране по първичен метод в БИМ. По настоящем има един акредитиран по ISO Guide 34 и ISO/IEC 17025 [93] производител на референтни материали. БИМ произвежда течни референтни материали, които се охарактеризират на Националния еталон, по заявка на клиенти, за организиране на междублабораторни сравнения, за изследване и др.

Приблизително 20 Национални метрологични института (НМИ) в света (и броят им се увеличава) в момента извършват първични измервания на рН в клетка тип „Harned“. Клетката трябва да отговарят на няколко критерия:

- потокът от  $H_2$ , който обмива половината от повърхността на  $Pt|H_2$  електрода, потопен в клетката, трябва да бъде наситен с водна пара при всяка температура на измерване;
- анодната и катодни камери на електрохимична клетка трябва да бъдат разделени, така че смесването да е ограничено;
- дизайнът трябва да е такъв, че ефикасно да изключва влиянието на атмосферния  $O_2$ .

НМИ използват различни дизайни на клетки, няма унифицирано фабрично производство, като най-разпространено е да се наподобява конструкцията на клетката, разработена от NIST. Но има разработени и други конструкции, *като тази, включена в настоящия доклад*, които се използват успешно, което се потвърждава от резултатите на междублабораторни сравнения, организирани от CCQM (Консултативен комитет по количество вещество). Разликите между клетките основно се отнасят до сложността на изработка, лекотата на работа, времето за стабилизиране и максималното време, преди промените в състава на даден разтвор да станат значителни.

## ИЗПОЛЗВАНИ МАТЕРИАЛИ И МЕТОДИ

За извършените изследвания в настоящия доклад е използван Националният еталон за водороден показател рН на Р.България.

### 1. Електрохимична клетка тип „Harned“

Електрохимичната клетка без пренос на йони, тип „Harned“ е разработена в Националния център по метрология (НЦМ-БИМ). На фигура 15 е представен вида на тип „Harned“ електрохимичната клетка, използвана за описаните изследвания в настоящата дисертация.



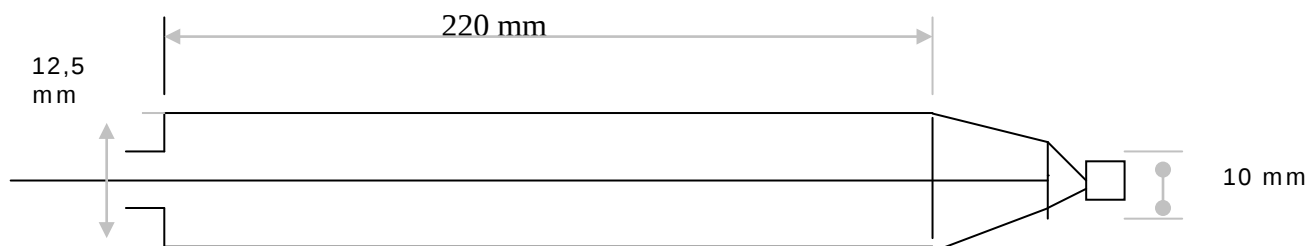
Фиг. 15 „Harned“ клетка на БИМ

Електрохимичната клетка тип „Harned“ е от вида:

(2 бр.)  $\text{Pt, H}_2$  | изследван разтвор с  $\text{Cl}^-$  и  $\text{H}^+$  | (2 бр.)  $\text{AgCl, Ag}$  |  $\text{Pt}$

### Водородни електроди

Водородните електроди представляват платинирана или паладирана платинова пластина, съдържаща не по-малко от 0,9999 масови части  $\text{Pt}$ , обмивана с газообразен водород, върху която се извършва следният процес:  $\text{H}^+ + \text{e}^- = \frac{1}{2} \text{H}_2$  (газ). На фигура 17 са показани размерите на водородните електроди.

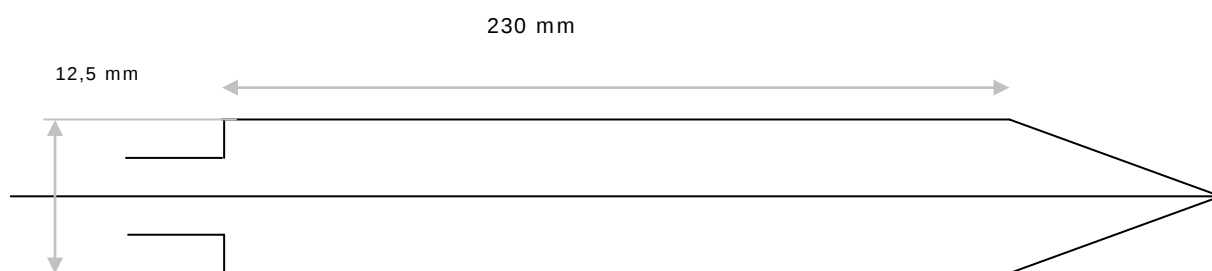


Фиг. 17 Конструкция и размери на водороден електрод

Водородните електроди ( $\text{Pt}$  или  $\text{Pd}$ ) се изготвят по методика, която е разработена при изследване на Националния еталон. Експлоатационният период на електродите е от 7 до 10 дни в зависимост от интензивността на използване.

## Сребърно-хлоридни електроди

Сребърнохлоридните електроди са термоелектролитен тип със стандартен потенциал ( $E^0$ ) около 222,34 mV при 25 °C. Точната стойност на  $E^0$  се определя след всяко изготвяне на сребърнохлоридните електроди чрез измерване на потенциалите им в разтвор на солна киселина 0,01 М с точно установена концентрация. Разликата в потенциалите им не трябва да превишава 0,05 mV. Сребърнохлоридните електроди имат следната конструкция и размери (Фигура 18):



Фиг. 18 Конструкция и размери на сребърнохлориден електрод

Сребърно-хлоридните електроди се изготвят по методика, която е разработена при изследване на Националния еталон. Експлоатационният период на електродите е до 6 месеца в зависимост от интензивността на използване

## 2. Комплект средства за измерване, влизащи в състава на Националния еталон за водороден показател- рН на Р България

При изследване на метрологичните характеристики на Националния еталон за рН са използвани следните средства за измерване:

- Измервателна система, тип PHMS-01, специална разработка на фирма “МЕТРИКС-МЦ”, България, включваща:
  - цифров волтметър;
  - двуканален цифров термометър с интерфейс за връзка с РС;
  - термопреобразуватели Pt 100;
  - барометър за измерване на атмосферното налягане;
  - система за термостатиране - два течностни термостата, свързани последователно. Първият (спомогателен) криостат служи за кондициониране на охлаждащата вода за втория (основен) термостат.
  - средства за измерване на маса: везна електронна техническа и везна електронна аналитична;

- генератор за водород с производителност – 150 ml/min водород с чистота >99,99999 %
- система за автоматизиране на измерителния процес и обработка на резултатите от измерванията: компютър, принтер, интерфейс за управление на терморегулатора, интерфейс за управление на измервателната система, специализиран софтуер за управление на съвместната работа терморегулатора и измервателната система и обработка на резултатите от измерванията.

### 3. Еталонни буферни разтвори (сертифицирани референтни материали)

Еталонните буферни разтвори, възпроизвеждащи единицата за рН в областта от 1,68 до 10,012 (при температура 25 °С) са приготвени съгласно IUPAC Recommendation 2002. При измерването им с еталона за рН към тях се добавя натриев хлорид в три различни концентрации.

- 0,05 mol/kg калиев тетраоксалат  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (рН~1,68);
- калиев хидрогентактат  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ , наситен при 25 °С (рН~3,58);
- 0,05 mol/kg калиевхидрогенфталат  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  (рН~4,01);
- 0,025 mol/kg калиевдихидрогенортофосфат  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 0,025 mol/kg динатриевхидрогенортофосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (рН~6,87);
- 0,008695 mol/kg калиевдихидрогенортофосфат  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 0,03043 mol/kg динатриевхидрогенортофосфат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (рН~7,41);
- 0,01 mol/kg натриев тетраборат  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (рН~9,18);
- 0,05 mol/kg натриев хидрогенкарбонат  $\text{NaHCO}_3$  и 0,025 mol/kg натриев карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рН~10,01).

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Изследванията, които са включени в настоящата дисертация, са проведени в периода от 1992 г. до 2010 г. на Националния еталон за рН на Р. България, който се съхранява и използва в Българския институт по метрология - Национален център по метрология (БИМ-НЦМ).

Принципът на измерване се основава на използване на електрохимична клетка без пренос на йони, известна като тип “*Harned*”, позходяща собствена разработка, чиято конструкция е непроменена и се използва понастоящем. Националният еталон за рН е утвърден в съответствие със законодателството по метрология през 1994 г. и отново през 2009 г. след като възможностите за измерване и калибриране на рН са признати международно през 2005 г. (Решение на МС № 80/19.02.2010 г.).

### **1. Изследване на метрологичните характеристики на Националния еталон за рН**

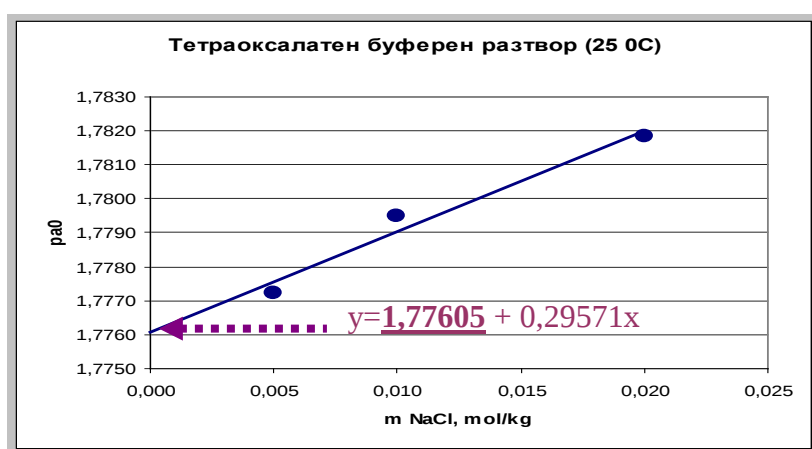
За установяване на метрологичните характеристики са изследвани всички буферни разтвори. В настоящата дисертация са включени 4 буферни разтвора, покриващи киселата, неутрална и алкална области: тетраоксалатен (рН ~2), фталатен (рН ~4), фосфатен (рН ~7) и карбонатен (рН ~10), съответно за температури: 25 °C, 37 °C и 40 °C.

От всеки буферен разтвор са приготвени по 2 l разтвор и са изследвани по 3 порции. За едно измерване на еталона са необходими минимум 500 ml буферен разтвор. За приготвяне на еталонните буферни разтвори се използват сертифицирани буферни разтвори на NIST или сухи вещества с квалификация р.а. В настоящите изследвания са използвани сухи вещества, производство на фирма *Merck*. При изследване на всяка порция, 3-те клетки се зареждат с един и същ буферен разтвор с добавен натриев хлорид, съответно: 0,005 mol/kg, 0,010 mol/kg и 0,020 mol/kg. Запълненните с разтвор клетки и поставените в тях електроди се продухват в продължение на 2 min с аргон с чистота минимум 99 % с цел да се създаде инертна атмосфера.

По възприетия софтуер автоматично се измерват напреженията между всяка двойка “водороден–сребро/сребърнохлориден електрод” в трите измерителни клетки и резултатите се обработват в реално време. След всяко измерване на дисплея се появяват в табличен вид измерените напрежения, киселинните функции и средната стойност на рН за зададен брой измервания. Системата позволява да се зададат от 1 до 100

измервания. След установяване на стационарен процес, критерий за което е стабилизирането на рН с 0,001, тези данни автоматично се прехвърлят за обработка в *Excel* файл, като всяко действие може да бъде визуализирано и отпечатано. Резултатите за една порция се приемат за надеждни и стабилни, ако се задържат постоянни най-малко два часа. По време на измерванията температурата се поддържа с точност  $\pm 0,01$  °C.

На следващите графики (фиг. 19, 22, 25, 28) са представени резултатите за четирите изследвани разтвора при температура 25 °C, при която най-често се извършват измерванията. На графиките е представен наклона на отсечката на регресионната линия при екстраполация до нулева концентрация на  $\text{Cl}^-$ .

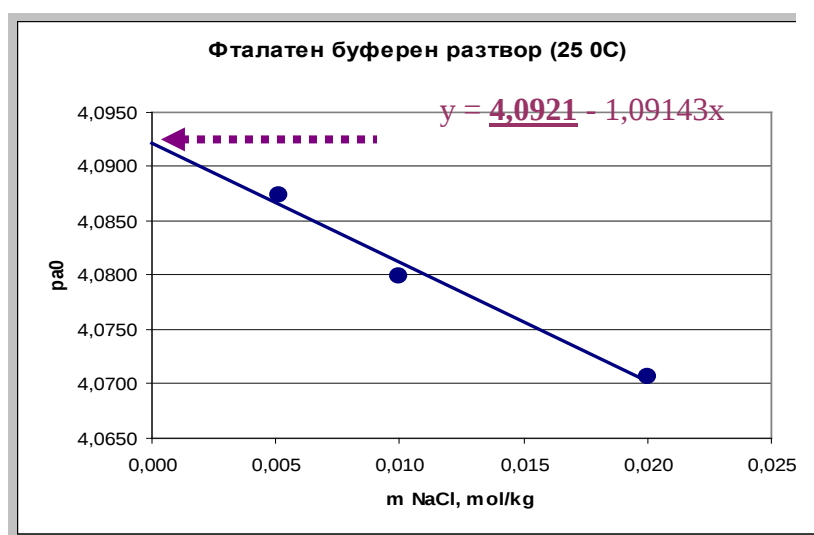


$$p(a^0) = 1,77605$$

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-}^0 = -0,09962$$

$$\text{pH} = 1,6764$$

Фиг. 19 Измерване на тетраоксалатен буфер при 25 °C

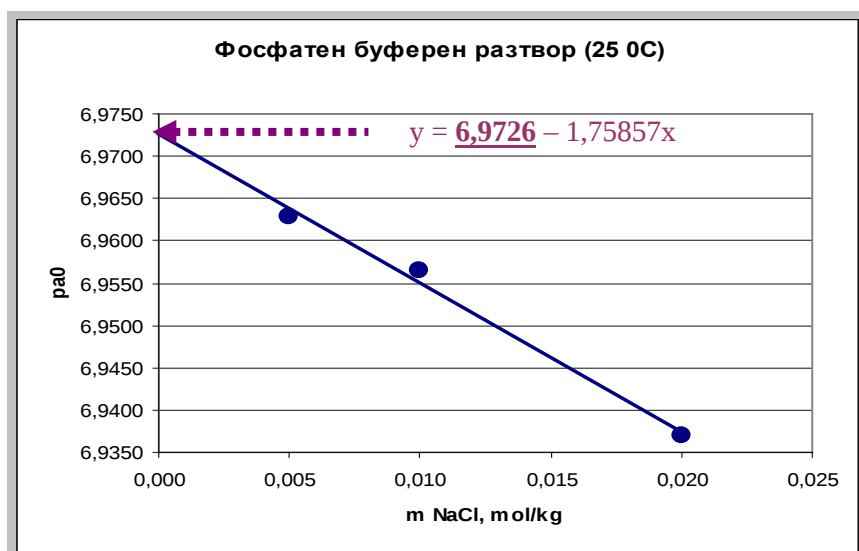


$$p(a^0) = 4,0921$$

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,0876$$

$$\text{pH} = 4,0045$$

Фиг. 22 Измерване на фталатен буфер при 25 °C

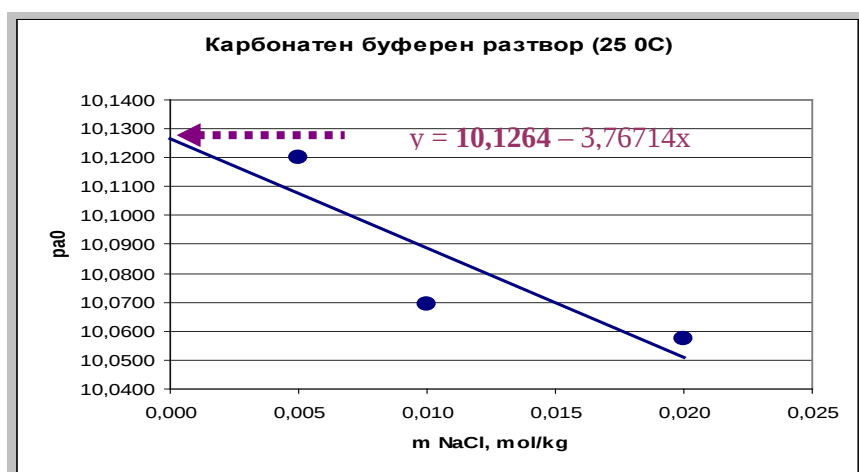


$$p(a^0) = 6,9726$$

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,1095$$

$$\text{pH} = 6,8631$$

Фиг. 25 Измерване на фосфатен буфер (1:1) при 25 °C



$$p(a^0) = 10,1264$$

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-} = -0,1095$$

$$\text{pH} = 10,0170$$

Фиг. 28 Измерване на карбонатен буфер при 25 °C

Средните стойности, получени от измерване на рН-стойностите за 4-те буферни разтвора при 25 °C и присъединените разширени неопределености са сравнени със стандартно-справочните данни за рН (рН скала за водни разтвори, публикация на IUPAC, 2002 г.) . Резултатите са представени в Таблица 12.

Таблица 12 Средни рН стойности при 25 °C за изследваните 4 буферни разтвора

| Тип на еталонен буферен разтвор                                             | Брой измервания | $p \cdot (a_{\text{H}^+} \gamma_{\text{Cl}^-})$<br>киселинна функция | $\log \gamma_{\text{Cl}^-}$<br>коэф. на актив. на $\text{Cl}^-$ | $\text{pH}_{\text{ср.}}$<br>на СМ | U<br>(k=2) | $\text{pH}_{\text{срд}}$<br>25 °C | $\delta$ |
|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------|-----------------------------------|----------|
| Калиев тетраоксала-тен буфер                                                | 100             | 1,7761                                                               | -0,0996                                                         | 1,676                             | 0,005      | 1,679                             | -0,003   |
| Калиев водороден фталатен буфер                                             | 100             | 4,0921                                                               | -0,0876                                                         | 4,005                             | 0,004      | 4,008                             | -0,003   |
| $\text{KH}_2\text{PO}_4:\text{Na}_2\text{HPO}_4$<br>(1:1)<br>Фосфатен буфер | 100             | 6,9747                                                               | -0,1095                                                         | 6,863                             | 0,004      | 6,865                             | -0,002   |

|                                                                                   |     |         |         |        |       |        |        |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|---------|---------|--------|-------|--------|--------|
| NaHCO <sub>3</sub> :<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1:1)<br>карбонатен буфер | 100 | 10,1264 | -0,1095 | 10,017 | 0,005 | 10,012 | -0,005 |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----|---------|---------|--------|-------|--------|--------|

Данните показват много добра сравнимост със стандартно-справочните данни и получените отклонения са в рамките на получените разширени неопределености на измерване. В дисертацията са представени данни – графично и таблично за 4-те буферни разтвора при 37 °C и 40 °C.

## 2. Обработка на резултатите и оценяване на неопределеността от измерване

За да бъде пълен резултата от измерване се прави анализ на източниците на неопределеност при измерване. Изразяването на неопределеността на резултатите от измерване на еталонните буферни разтвори (и Сертифицирани референтни материали) за рН е съгласно изискванията на ръководство “Изразяване на неопределеността от измерване“ (*GUM*) и Рекомендацията за рН на IUPAC.

В дисертацията е разгледан подробно алгоритъма за оценка на неопределеността – формули за изразяване на стандартните неопределености на всички влияещи величини и съответните коефициенти на чувствителност. Представен е общ бюджет на неопределеност и конкретни бюджети на неопределеност на 3 буферни разтвора: фосфатен, боратен и тетраоксалатен при 3 различни температури.

В Таблица 17 е представен бюджета на неопределеността за фосфатния буферен разтвор (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 1:1) при 25 °C. Неопределеността е оценена при изследване на метрологичните характеристики на Националния еталон за рН.

Таблица 17 Бюджет на неопределеност за фосфатен буферен разтвор при 25 °C

| Величина                                      | Единица<br>за<br>измерване | 25 °C    |                              |                                 |           |
|-----------------------------------------------|----------------------------|----------|------------------------------|---------------------------------|-----------|
|                                               |                            | Оценка   | Стандартна<br>неопределеност | Коефициент на<br>чувствителност | Принос    |
|                                               |                            | $x_i$    | $u_i$                        | $c_i$                           | $u_i(y)$  |
| Стандартен потенциал                          |                            |          |                              |                                 |           |
| едн, $E$                                      | V                          | 0,462930 | 0,000004                     | 1                               | 0,000004  |
| Температура, $T$                              | K                          | 298,15   | 0,002                        | 0,0008                          | 0,0000016 |
| Концент. на HCl, $c$                          | mol/kg                     | 0,01024  | 0,000009                     | 4,95                            | 0,00005   |
| Парц. наляг. на H <sub>2</sub> , $p_{H2}$     | Pa                         | 91219    | 0,19                         | 0,000018                        | 0,000004  |
| Разлика на потенц. на Ag/AgCl ел., $\Delta E$ | V                          | 0,00005  | 0,00003                      | 1                               | 0,00003   |
| Комбинирана стандартна неопределеност, V      |                            |          |                              |                                 | 0,000058  |
| Киселинна функция                             |                            |          |                              |                                 |           |
| едн, $E^0$                                    | V                          | 0,22234  | 0,000058                     | -16,9                           | 0,0001    |
| едн, $E$                                      | V                          | 0,76900  | 0,000004                     | 16,9                            | 0,000007  |
| Температура, $T$                              | K                          | 298,154  | 0,002                        | 0,04                            | 0,00008   |

|                                                     |        |         |           |          |              |
|-----------------------------------------------------|--------|---------|-----------|----------|--------------|
| Концент. на $Cl^-$                                  | mol/kg | 0,005   | 0,00002   | 87       | 0,00174      |
| Парц. наляг. на $H_2$ ,<br>$p_{H_2}$                | Pa     | 91219   | 0,19      | 0,000018 | 0,00006      |
| Разлика на<br>потенц. на Ag/AgCl<br>ел., $\Delta E$ | V      | 0,00005 | 0,00003   | 1        | 0,00003      |
| Екстраполация на<br>киселинната функция             | Bs     | 6,97263 | 0,0003359 | 1        | 0,0003359    |
| Комбинирана стандартна неопределеност               |        |         |           |          | <b>0,002</b> |

В дисертацията са включени бюджет на неопределеността на фосфатен буферен разтвор при 40 °C, на тетраоксалатен и боратен буферни разтвори при 25 °C и 37 °C.

### 3. Изследване на влияния върху стойността на рН

За поддържане на метрологичните характеристики на средствата за измерване, включени в състава на еталона в помещението, в което той е разположен, се осигуряват следните условия на заобикалящата среда чрез климатична система, вкл. и пароувлажнител:

- Температура:  $(22 \pm 1) ^\circ C$ ,
- Относителна влажност:  $(50 \pm 5) \% RH$

Контролът на условията на заобикалящата среда се осъществява чрез ежедневно регистриране на температурата и относителната влажност с калибриран термохигрометър. Изследванията в настоящата дисертация са проведени при горепосочените условия на заобикалящата среда.

#### **Вътрешно-лабораторна прецизност, в условия на повторяемост при измерване на рН на еталонните буферни разтвори**

Вътрешно-лабораторната прецизност в условия на повторяемост изследва степента на съвпадение на резултати от измервания, извършени при едни и същи условия (т.е. в условия на повторяемост). Условията на повторяемост включват една и съща процедура на измерване, едни и същи средства за измерване, измервания през кратък интервал от време.

Количествената оценка е извършена чрез определяне на експерименталното стандартно отклонение ( $s$ ), на серии от (1 до 10) измервания с еталона, като се счита, че през времето на измерване на серията условията са едни и същи, т.е. осигурени са условия на повторяемост.

За определяне на прецизността в условия на повторяемост са използвани данни от измервания с еталона за периода от използването на еталона в комплектността до 2009 г. за различни буферни разтвори.

Експериментално стандартно отклонение за обхват от 1,679 до 10,012 при температура от 25 °C до 40 °C е в границите от 0,001 до 0,002.

#### **Междинна прецизност, в условия на възпроизводимост при измерване на рН на еталонните буферни разтвори**

Междинната прецизност в условия на възпроизводимост изследва степента на съвпадане на резултатите от измерване на рН, извършени при променени условия. За да е валидно изразяването на възпроизводимостта, е необходимо да бъде определена промяната на условията на измерване. Тя може да включва – процедура на измерване, средство за измерване, различен специалист, място, време и др.

Междинната прецизност в условия на възпроизводимост на еталона за рН е изследвана в различно време на измерване. За определяне на възпроизводимостта са извършени измервания на едни и същи буферни разтвори в два последователни дни, след 15 и 30 дни. Извършен е статистически анализ на получените резултати и на база получените разлики на експерименталното стандартно отклонение на резултатите е определена дисперсията на резултатите от измерване

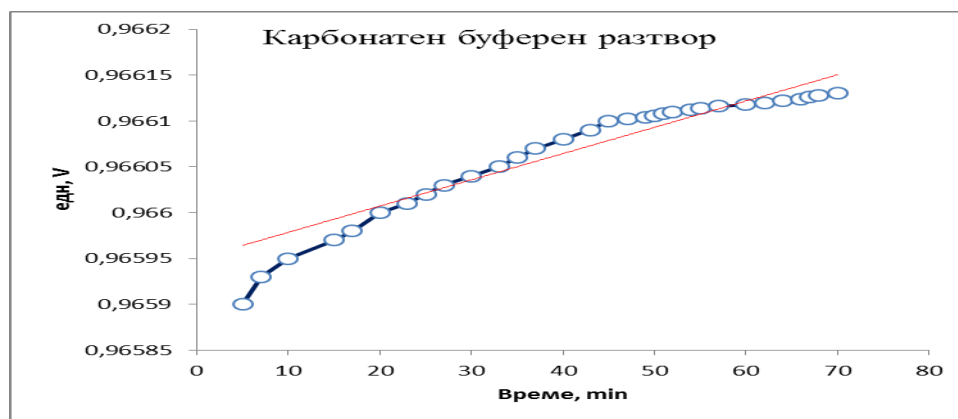
Експериментално стандартно отклонение за обхвата от 1,679 до 10,012 при температура от 25 °C до 40 °C е в границите от 0,001 до 0,002.

#### **Изследване на влиянието на въглеродния диоксид върху стойността на рН на буферни разтвори в алкалната област**

Въглеродният диоксид влияе върху стойностите при измерване на буферните разтвори най-вече в алкалната област и за тази цел е изследван карбонатния буферен разтвор. Карбонатният анион хидролизира във водните разтвори и се установява следното химическо равновесие:



На фигура 31 е показан процеса, който протича, като първо се наблюдава бързо (стръмно) увеличаване на стойността на напрежението при насищане на разтвора с водород, след което следва бавно почти линейно увеличаване, дължащо се на отстраняване на CO<sub>2</sub> от разтвора. рН-стойността при равновесие за първоначалният състав на разтвора може да бъде получен чрез екстropolация на линейна част към нулева концентрация.



Фигура 31 Влияние на  $\text{CO}_2$  върху рН стойността при карбонатен буфер

### Изследване за влияниия върху стойността на рН от стабилността на буферните разтвори и електродите

Стабилността на рН измерванията се определя от стабилността на еталонните буферни разтвори и електродите – водородни и сребърнохлоридни, тъй като те най-бързо променят метрологичните си характеристики. По тази причина излагането на буферните разтвори на атмосферни влияния е намалено до минимум. Приготвените буферни разтвори се съхраняват в стъклени мерителни колби с шлифт или в бели пластмасови шишета (полиетилен - ниско налягане - без оцветител от 100 ml или 500 ml). Необходимата за измерване порция се пренася в измерителните клетки посредством пипета и се извършва измерване, което трае обикновено около три часа след стабилизиране на температурата. За този интервал е установено, че метрологичните характеристики на разтвора се запазват. Еталонните буферните разтвори след добавяне на NaCl се съхраняват не повече от 15 дни. Тартаратният буферен разтвор е обект на размножаване на плесени, което повишава рН-стойностите; карбонатният буфер и боракса се приготвят с прясно бидестилирана вода, освободена от  $\text{CO}_2$ , което ги прави силно влияещи се от атмосферните условия (т.е. те лесно карбонизират на въздуха). Установено е, че рН-стойностите на гореспоменатите разтвори се понижават (намаляват) при достъп на атмосферен  $\text{CO}_2$ . По тези причини еталонните буферни разтвори: карбонатен и калциехидроксиден се съхраняват до 7 дни в съдове, защитени от достъп на  $\text{CO}_2$ . В Таблица 24 са дадени резултатите от измервания за изследване на стабилността на карбонатния буферен разтвор в защитен и незащитен съд.

Таблица 24 Изследване на стабилността на еталонен карбонатен буферен разтвор

| Дата на измерване | Киселинна функция, $pH_0$ (защитен съд) | Киселинна функция, $pH_0$ (незащитен съд) | След колко дни е извършено измерването |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------|
| 2003-02-02        | 10,056                                  | 10,058                                    | 0                                      |
| 2004-03-08        | 10,055                                  | 10,064                                    | 97                                     |
| 2004-04-05        | 10,056                                  | 10,076                                    | 125                                    |
| 2004-04-16        | 10,057                                  | 10,082                                    | 136                                    |
| 2004-05-04        | 10,053                                  | 10,099                                    | 154                                    |
| 2004-05-18        | 10,056                                  | 10,119                                    | 168                                    |

Електродите – „водородни“ и сребърнохлоридни се приготвят по процедури, описани в Приложения 1 и 2 на дисертацията. Платинираните/паладираните електроди се съхраняват във вода, наситена с водород. Жизнеспособността им е от 10 до 15 дни, а ако се използват непрекъснато – около 1 седмица, след което се почистват и приготвят отново.

Сребърнохлоридните електроди се съхраняват във вода, наситена със сребърен хлорид, без пряко въздействие на слънчева светлина. Средната продължителност на техния живот е до 6 месеца (показател за състоянието им е промяната в потенциалите им).

Предвид тези обстоятелства е възприета концепцията, че еталонът възпроизвежда единицата непосредствено след приготвяне на еталонните буферни разтвори с добавяне на натриев хлорид (съответно 15 и 7 дни) и всяка порция се измерва стабилно около 3 часа след постигане на температурно равновесие. Състоянието на електродите се следи непрекъснато по измереното *едн*, което се визуализира чрез софтуера на монитора. Критерий за техните метрологични характеристики е промяната на потенциалите им с повече от 0,05 mV.

Стабилността на всички останали електрически и електронни средства за измерване, влизащи в състава на еталона, е не по-голяма от  $1 \cdot 10^{-4} \%$  за година (по данни от документациите на уредите и на свидетелства за калибриране на уредите) и на практика не влияе върху общата стабилност на резултатите.

### **Изследване на наличието на взаимни влияния с други еталони, обекти и съоръжения с цел осигуряване на необходимите условия на заобикалящата среда**

Елиминирането на всички възможни източници на външни влияния е от съществено значение за получаването на надеждни, точни и стабилни измервания. Наличието на смущения би могло да доведе до получаване на неточни резултати от

измерванията с еталона, тъй като се измерват ниски постоянни напрежения (от 100 mV до 1000 mV), които се повлияват съществено от източници на външни смущения.

Наличието на електрични, магнитни и електромагнитни полета в близост до измервателната схема може да бъде причина за възникване на смущения. Типични източници, създаващи такива полета, са: електрооборудване, мощни магнитни, силови проводници и др. По тази причина в близост до еталона не се разполагат евентуални източници на магнитни полета, като се използват коаксиални или усукани и екранирани измервателни кабели.

Чрез експеримент е изследвано влиянието на луминисцентното осветление в лабораторното помещение и не са отчетени съществени разлики в получаваните резултати.

При работата с еталона са установени смущения от неизвестен източник. Проявлението се изразява като флуктоация на изходното напрежение на мултимера в граници от 2 до 3 пъти по-големи от нормалните. Това не само затруднява измерванията, но води до получаването и на погрешни резултати. По време на изследванията няколкократно са установени такива смущения. Резултатите в тези случаи са некоректни и не са взети под внимание. Тъй като не е установен източникът за смущението, изводът, който се налага е, че то се дължи на високочестотен сигнал, въздействащ по този начин на измервателната схема.

#### **4. Резултати от междулабораторни сравнения – доказване на международната еквивалентност на еталона за pH**

Международната еквивалентност на еталона за pH, т.е. реализацията на първичния метод за измерване на pH с електрохимична клетка тип „Harned“ е доказана чрез участие в международни сравнения – двустранни с РТВ, Германия и ключови, организирани от CCQM (*Международния комитет по количество вещество*). В Таблица 25 са описани сравненията, с които е доказана международната еквивалентност на еталона за pH.

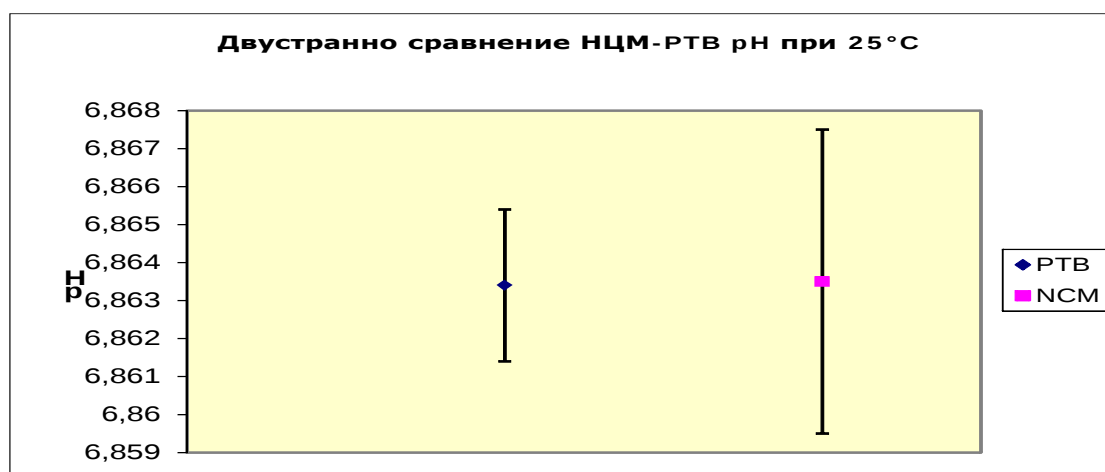
Таблица 25 Участия в международни сравнения

| №  | Описание и идентификация на сравнението                                                                                                              | Година на провеждане |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1. | Двустранно сравнение с РТВ, Германия - Тетраоксалатен буферен разтвор; Тартаратен буферен разтвор; Фосфатен буферен разтвор; Боратен буферен разтвор | 1995                 |
| 2  | EUROMET Проект №760 Определяне на pH на фосфатен буфер с клетка тип Harned                                                                           | 2003/2004            |

|    |                                                                             |           |
|----|-----------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3  | CCQM-P52 pH 10.1 (Карбонатен буфер)                                         | 2003/2004 |
| 4  | CCQM-K19 pH 9.2 (Боратен буфер)                                             | 2004/2006 |
| 5  | CCQM-K-18 pH 10.1 (Карбонатен буфер)                                        | 2006      |
| 6  | CCQM-K20 pH 1.7 (Тетраоксалатен буфер)                                      | 2007/2008 |
| 7  | CCQM-P37.1 Проблеми при първично измерване на pH                            | 2009/2011 |
| 8  | CCQM-K91 pH на фталатен буфер (pH~4)                                        | 2011/2012 |
| 9  | CCQM-K99 pH на фосфатен буфер (номинална стойност pH ~7.5, 25 °C)           | 2014/2015 |
| 10 | SIM.QM-K91 pH фталатен буферен разтвор ( pH номинална стойност~4.01, 25 °C) | 2014/2015 |

### Резултати от EUROMET Проект №760 Определяне на pH на фосфатен буфер с клетка тип *Harned* – двустранно сравнение

Получените pH стойности [105] са илюстрирани на фигури 32 и 33 за йонна сила на буфера  $I = 0,100 \text{ mol kg}^{-1}$ . Резултатите са отчетени с разширена неопределеност и множител на покритие  $k = 2$ . РТВ измерва киселинната функция при концентрации на NaCl  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  и  $0,015 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  като използва три клетки за всяка концентрация, общо 9 клетки. Ние измерваме киселинната функция при  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  и  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  и се използват по една клетка за всяка концентрация, общо 3 клетки.



Фиг. 32 Резултати от сравнение EUROMET Проект №760 при 25 °C

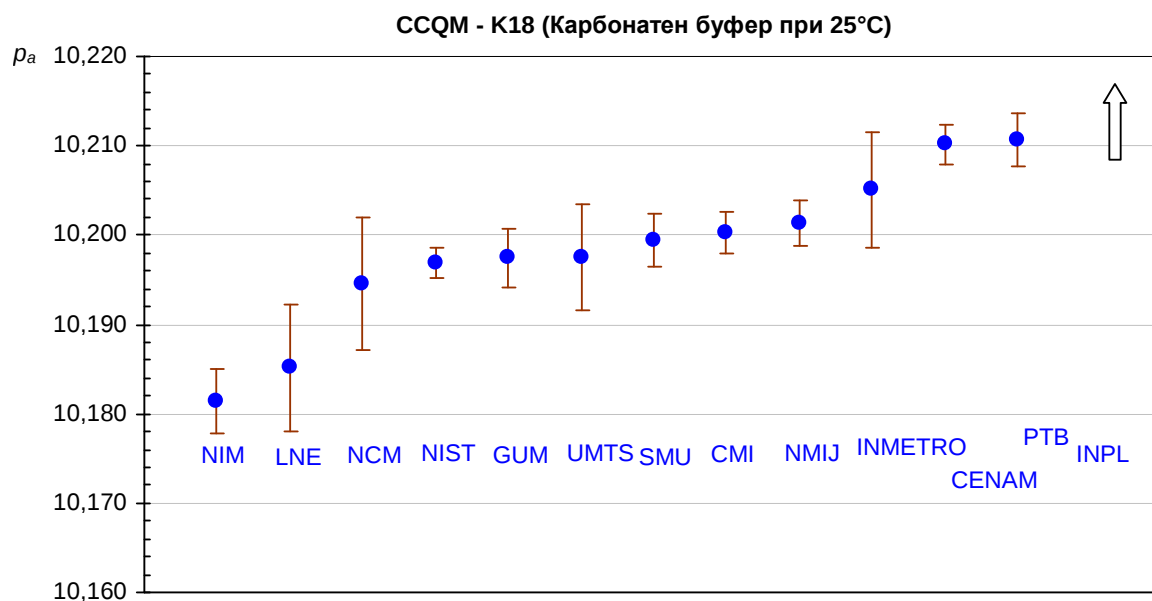


Фиг. 33 Резултати от сравнение EUROMET Проект №760 при 37 °C

Същият фосфатен буферен разтвор е използван за организиране на сравнение с акредитирани германски лаборатории за калибриране от DKD - Merck и ZMK (GmbH Sachsen-Anhalt). Направено е сравнение между извършване на измерване на pH по първичен метод от РТВ и НЦМ и измерване с вторична клетка и стъклен електрод от акредитирани лаборатории. Резултатите от сравнението ( $E_n$  критерий) са удовлетворителни [117].

#### Резултати от ключово сравнение CCQM-K18 – pH на карбонатен буферен разтвор по първичен метод

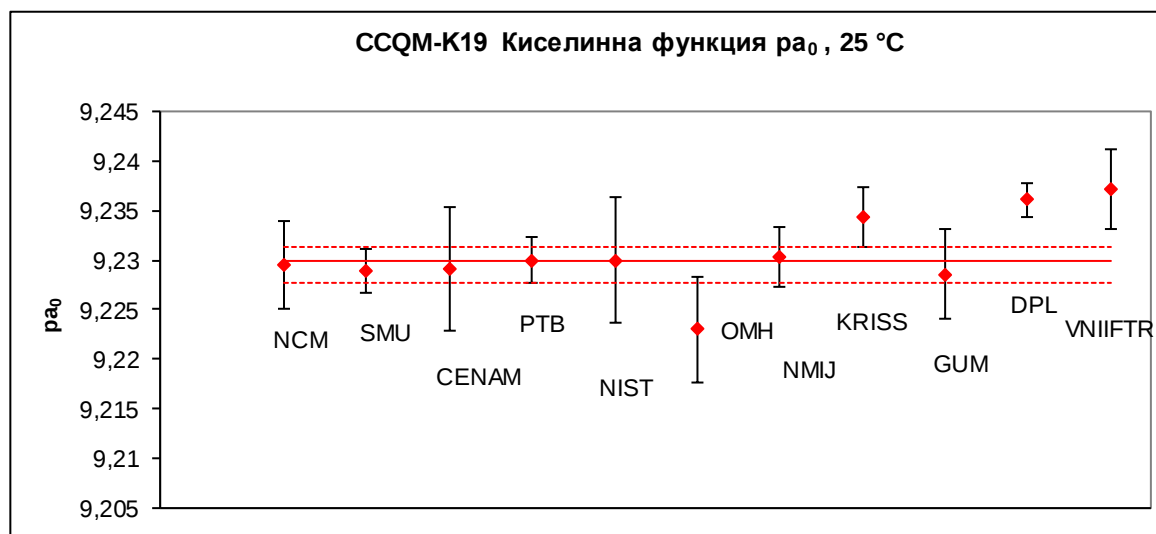
На фигура 34 са представени резултатите на участниците за 25 °C. Стълбовете на грешката кореспондират с разширените неопределености ( $k = 2$ ).



Фиг. 34 Резултати от ключово сравнение CCQM-K18 при 25 °C

## Резултати от ключово сравнение CCQM-K19

На фигури 35 са представени представени резултатите на участниците. Стълбовете на грешката кореспондират с разширените неопределености ( $k = 2$ ).



Фиг. 35 Резултати от ключово сравнение CCQM-K19 при 25 °C

## Възможности за измерване и калибриране (СМС) за рН, вписани в базата данни на ВІРМ

На база на резултатите от двустранните сравнения с РТВ от 1995 г. и EUROMET Проект № 760, както и проведена партньорска визита, СМС за измерване на рН по първичен метод с клетка тип “Harned”, са вписани в базата данни на ВІРМ през 2005 г. Те са налични на сайта на ВІРМ <http://kcdb.bipm.org/appendixC/country>. Одобрените СМС са сравними с тези на другите НМИ. Те са потвърдени през 2011 г. на база на много добри резултати от участие в следващите междулабораторни сравнения между НМИ. В Таблица 37 са представени СМС, разширената неопределеност е при множител на покритие  $k=2$  и 95 % доверителна вероятност.

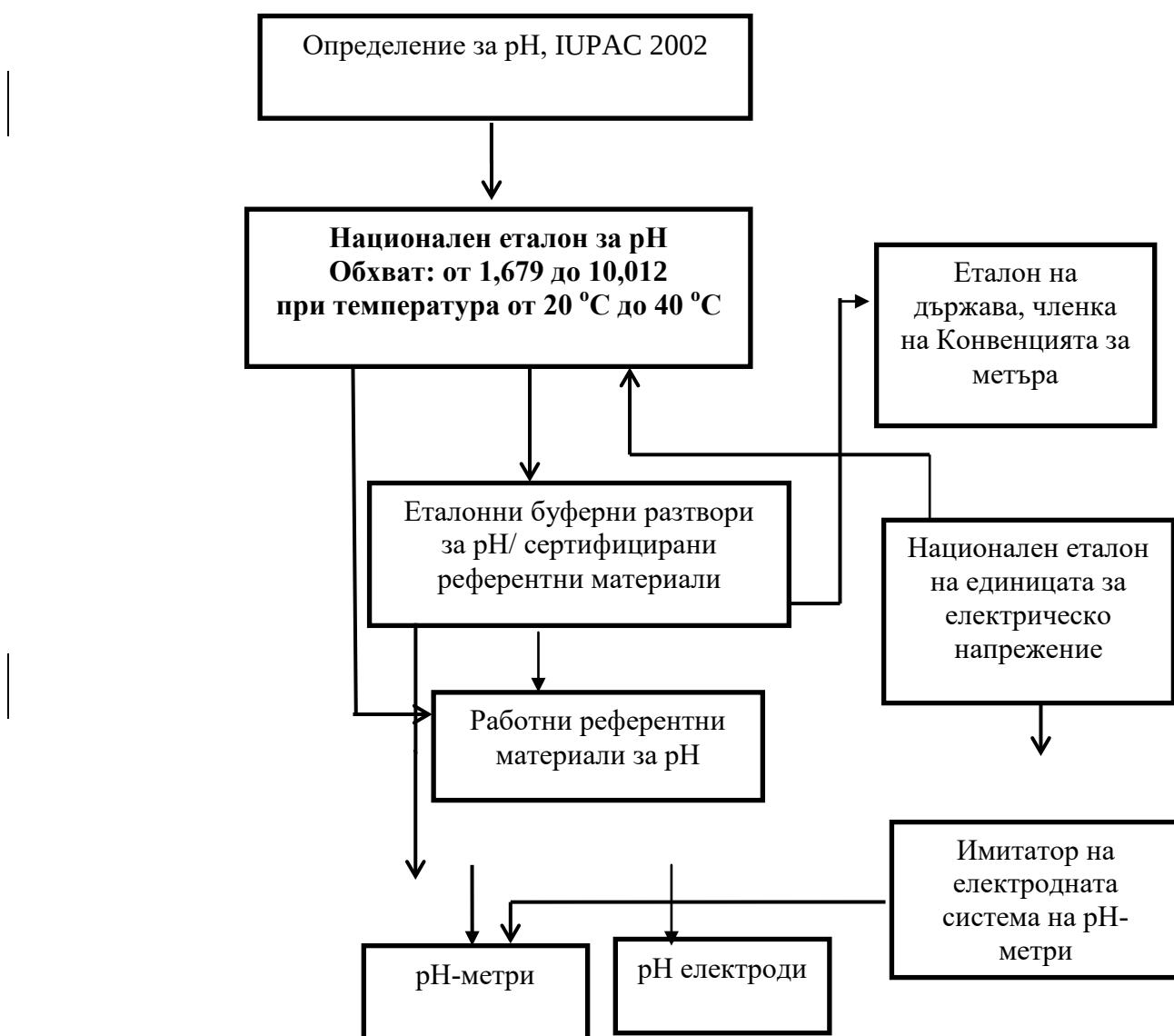
Таблица 37 Възможности за измерване и калибриране за рН на Р.България

| Матрица                  | Разпространение на обхвата на възможността за измерване |                                    | Обхват на сертифицираните стойности на референтните материали |                                    |
|--------------------------|---------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------------------------------|
|                          | рН                                                      | Абсолютна разширена неопределеност | рН                                                            | Абсолютна разширена неопределеност |
| Воден рН буферен разтвор | от 1,5 до 1,9                                           | 0,01                               | от 1,5 до 1,9                                                 | 0,01                               |
|                          | от 3,6 до 4,2                                           | 0,005                              | от 3,6 до 4,2                                                 | 0,005                              |
|                          | от 6,7 до 7,6                                           | 0,004                              | от 6,7 до 7,6                                                 | 0,004                              |
|                          | от 9,0 до 9,4                                           | 0,004                              | от 9,0 до 9,4                                                 | 0,005                              |
|                          | от 9,8 до 10,2                                          | 0,008                              | от 9,8 до 10,2                                                | 0,01                               |

## 5. Приложимост на измерванията с националния еталон за водороден показател – рН

### 5.1. Производство на сертифицирани референтни материали за рН

Метрологичната проследимост на рН измерванията се разпространява чрез сертифицирани референтни материали, охарактеризирани на Националния еталон за рН. На фигура 38 е представена веригата на метрологична проследимост на рН измерванията, реализирана в България [112, 113].



Фиг. 38 Верига на метрологична проследимост на рН измерванията в Р.България

Процедурата за приготвяне на СРМ е изследвана в продължение на няколко години като са използвани препоръките на IUPAC [22], OIML [87] и DIN 19266 [91].

В резултат на експерименти са установени *подходящи методики за производство на референтни материали*, които възпроизвеждат рН стойностите с достатъчна точност и стабилност. Процедурата за приготвяне на сертифицирани референтни материали за рН е описана в Приложение 3.

### **Изследване за хомогенност на СРМ**

По природа буферните разтвори са хомогенни, но независимо от това се провеждат изследвания за хомогенност. В случаите, когато се произвеждат РМ в ограничени бройки, изследване за хомогенност не се извършва, приписаната стойност на характеристиката се получава при калибриране на разтвора. Информация за това се дава в сертификата на референтния материал.

Вътрешнобутилковата хомогенност се оценява чрез охарактеризиране на РМ на Националния еталон като се взема проба от буферния разтвор преди разфасоване.

Междубутилкова хомогенност се оценява в случаите когато се произвеждат партии РМ от 20 и повече бутилки.

Резултатите се обработват съгласно предписанията на ISO Guide 35 [37] чрез анализ на данните – ANOVA, *Single Factor (Analysis of variations)*.

Критерият, по който се оценява дали разтворът е хомогенен е:

$$s_{bb} \leq 0,3s_r \quad (82)$$

### **Изследване за стабилност на СРМ**

Оценката на дългосрочната стабилност се извършва като се отчитат следните фактори:

- физичните и химични свойства на материала;
  - преглед на литературни данни за стабилността на подобни материали;
  - експериментални данни за подобни материали;
- провеждане на експерименти.

Дългосрочната стабилност се оценява чрез охарактеризиране на буферните разтвори като се отделят достатъчен брой бутилки. Бутилките, които се изследват за стабилност се поставят в склад, където се съхраняват СРМ, при нормални условия, без пряка слънчева светлина.

РМ се оценява като стабилен в срока на годност, ако е изпълнен критерията:

$$|C_{CCM} - C_{stab}| \leq U(C_{CCM}) \quad (83)$$

където:

$C_{CCM}$  – стойност на характеристиката на СРМ

$C_{stab}$  – измерена стойност на характеристиката при изследване за стабилност

$U(C_{CCM})$  – неопределеност на СРМ, получена в резултат на охарактеризиране.

### Данни от изследване на хомогенност и стабилност на фосфатен буферен разтвор (1:1)

В таблица 38 са представени резултатите от 10 измервания на 3 бутилки с националния еталон за рН при 25 °С в три последователни дни.

Таблица 38 Изследване за хомогенност на фосфатен буферен разтвор (1:1)

| Дата на измерване | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    | Средна стойност |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 09.04.1990 г.     | 6,868 | 6,868 | 6,869 | 6,867 | 6,866 | 6,867 | 6,868 | 6,867 | 6,869 | 6,868 | 6,868           |
| 10.04.1990 г.     | 6,866 | 6,866 | 6,866 | 6,865 | 6,865 | 6,864 | 6,867 | 6,864 | 6,866 | 6,866 | 6,866           |
| 10.04.1990 г.     | 6,866 | 6,869 | 6,867 | 6,867 | 6,866 | 6,866 | 6,865 | 6,865 | 6,866 | 6,867 | 6,866           |

Получените данни чрез (Single Factor ANOVA) са следните:

- междубутилкова хомогенност  $s_A^2 = 7,4 \cdot 10^{-9}$ ;
- междубутилково стандартно отклонение,  $s_{bb} = 8,6 \cdot 10^{-5}$
- стандартно отклонение от повторяемост:  $s_r = s_{wb} = 0,0014$

Междубутилковата хомогенност е близка до 0, следователно  $8,6 \cdot 10^{-5} \leq 0,00042$ , т.е. критерият е изпълнен – разтворът е хомогенен.

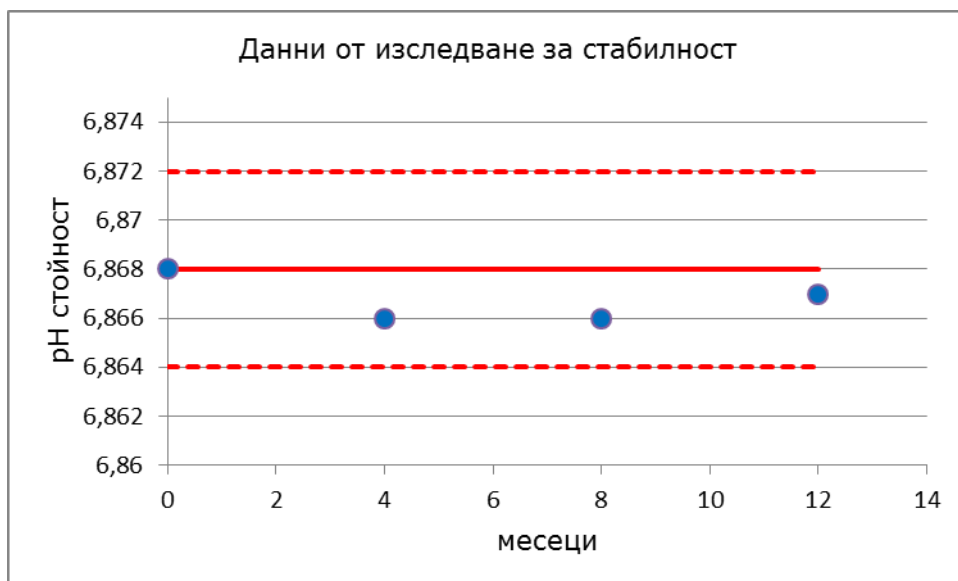
В Таблица 39 са представени данни от изследване за стабилност. Изследванията за стабилност са проведени през 3 месеца. Тъй като липсва физико-химичен модел, който би могъл реално да опише механизма за дестабилизация на РМ, като емпиричен модел е използвано уравнение на права линия, като отрезът е равен на стойността, получена при охарактеризиране с Националния еталон.

Таблица 39 Изследване за стабилност на фосфатен буферен разтвор (1:1)

| Дата на измерване | Честота на измерване, месец | Получени резултати, средна стойност, на база 3 измервания |
|-------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 09.04.1990 г.     | 0                           | 6,868                                                     |
| 04.08.1990 г.     | 4                           | 6,866                                                     |
| 08.12.1990 г.     | 8                           | 6,866                                                     |
| 12.04.1991 г.     | 12                          | 6,867                                                     |

На фиг. 40 са данните от изследване на стабилността са представени графично. Плътната червена линия е сертифицираната референтна стойност, а пунктираните червени линии са присъединената неопределеност. С плътни сини точки са представени

получените стойности при изследванията непосредствено след производство (0 месец) на 4-я, 8-я и 12-я месеци. Видно е, че РМ са стабилни в продължение на 1 година като се съхраняват при нормални условия.



Фиг.40 Данни от изследване за стабилност на фосфатен буферен разтвор (1:1)

## 5.2 Междулабораторни сравнения

Референтните материали, които се произвеждат, след охарактеризиране на Националния еталон за рН се използват за организиране на междулабораторни сравнения за рН. По този начин се осигуряват надеждни референтни стойности, с осигурена метрологична проследимост и ниска неопределеност и същевременно се осигурява независима оценка на възможностите за измерване на участващите лаборатории.

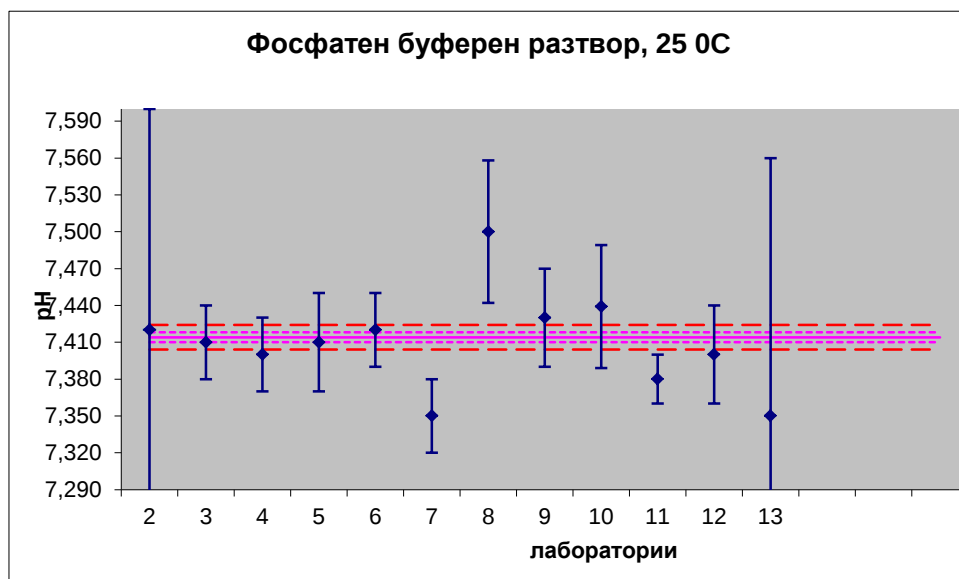
При междулабораторни сравнения за български лаборатории, организирани съвместно с VSL (Националния метрологичен институт на Холандия) [110] са приготвени са 3 буферни разтвора. Буферните разтвори са калибрани на Националния еталон за рН и получените референтни стойности са:

- $3,983 \pm 0,005$  при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (95 % доверителна вероятност,  $k=2$ )
- $7,414 \pm 0,004$  при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (95 % доверителна вероятност,  $k=2$ )
- $9,953 \pm 0,01$  при  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (95 % доверителна вероятност,  $k=2$ ).

Буферните разтвори са измерени преди разпращане и след приключване на срока за измерване. По този начин се изследва и доказва, че разтворите са стабилни.

На фигура 41 са представени графично резултатие на участващите лаборатории за фосфатен буферен разтвор. Розовата плътна линия и пунктирните линии са съответно референтната стойност и нейната неопределеност, определени чрез измерване на

Националният еталон за рН; червената пунктирна линия е външно изискване за неопределеност, заложена в нормативен документ.



Фиг. 41 Резултати от МЛС за фосфатен буферен разтвори ( рН ~ 7), 25 0C

## ИЗВОДИ

Прилагането на принципите на метрологията в химичните измервания е от съществено значение за осигуряване на проследими, сравними и точни измервания. Дисертацията разглежда основните изисквания, за да се осигури прилагането на метрологичните изисквания в областта на химията, а именно:

- Метрологична проследимост на измерванията;
- Прилагане на подходящи процедури за измерване, валидирани чрез междулабораторни сравнение;
- Оценяване на неопределеността на измерването чрез моделен подход или метод “отдолу-нагоре” (‘Bottom up’), т.е. идентифициране на всички източници на неопределеност, количествено изразяване и комбиниране съгласно закона за разпространение на неопределеностите;
- Производство на сертифицирани референтни материали за осигуряване на веригата на метрологична проследимост и;
- Осигуряване на метрологично проследими референтни стойности за междулабораторни сравнения.

Прилагането на принципите на метрология в химията е демонстрирано чрез измерване на рН, една уникална по своята същност единица за измерване.

В резултат на проведените изследвания от 1991г. до 2010 г. е реализиран Национален еталон на РБългария за измерване на рН по първичен метод, който е международно признат и сравним с първично измерване на рН в 20 водещи метрологични институти в света.

В периода от 1999 г. - 2010 г. са извършени модернизации, свързани с подмяна на средства за измерване и оборудване, включени в състава на еталона, но без да се променя принципът на измерване.

Постигнато е:

1. Първично измерване на единицата по международно възприета Конвенция с електрохимична клетка без пренос на йони, тип “Harned”. Разработена е подходяща електрохимична клетка по собствен проект, която се използва и към настоящия момент в Българския институт по метрология.
2. Разработена е автоматизирана система за отчитане и обработване на резултатите от измерване на рН с еталонния комплекс, с което се подобрява точността и надеждността на измерване.

3. През 1995 г. са проведени международни сравнения с Националния метрологичен институт на Германия, PTB, с което се доказва, че разработеният еталонен комплекс, вкл. и електрохимична клетка без пренос на йони, тип “Harned”, може да възпроизвежда надеждно и точно стойностите на рН от международно възприетата рН скала.
4. През 2005 г. възможностите за измерване и калибриране (CMC calibration and measurement capabilities) с Националния еталон за “водороден показател – рН” са публикувани в базата данни на Международно бюро за мерки и теглилки (BIPM) Приложение С (Appendix C) - [www.bipm.org](http://www.bipm.org).
5. През 2011 г. възможностите за измерване и калибриране са преразгледани и потвърдени отново на база на последващи участия в международни ключови сравнения, организирани от Консултативния комитет по количество вещество към Международния комитет по мерки и теглилки, CCQM-CIPM.
6. Реализирането и усъвършенстването на Националния еталон за рН не е самоцелно. Реализираният (поддържан и към момента в БИМ) Национален еталон за рН осигурява за потребителите на рН измервания в страната международно признати измервания като:
  - от 1992 г. до 2003 г. се осъществява редовно производство на сертифицирани референтни материали, с които се осигурява изпитването за одобряване на типа и метрологичната проверка на използваните в страната рН метри;
  - след 2003 г. се произвеждат сертифицирани референтни материали за калибриране на рН-метри и осигуряване на метрологичната им проследимост;
  - на Националния еталон за рН се охарактеризират сертифицирани референтни материали, произвеждани от български производители;
  - от 2001 г. се организират междулабораторни сравнения на национално ниво за измерване на рН с цел външна оценка на възможностите за измерване на лабораториите от различни сектори и подобряване на уменията им, както и за подпомагане на процеса на акредитацията им.

## ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД:

1. Разработен е Национален еталон на Р.България за измерване на водороден показател-рН по първичен метод (утвърден с Решение на Министерски съвет № 80/19.02.2010 г.)
2. Възможностите на Националния еталон за рН са международно признати и вписани в базата данни на Международното бюро за мерки и теглилки: [www.bipm.org](http://www.bipm.org).
3. Разработена е подходяща електрохимична клетка без пренос на йони тип “*Hanred*”, чиято приложимост е доказана чрез участие в международни сравнения с водещи метрологични институти в Европа и света и партньорски оценки.
4. Разработени са методики за производство на водородни и сребърно-хлоридни електроди, с които се реализира първичния метод на измерване на рН в електрохимична клетка без пренос на йони, тип “*Harned*”.
5. Осигурени са международно признати рН-измервания за потребителите на рН измервания в РБългария чрез производство на сертифицирани референтни материали и организиране на междублабораторни сравнения за рН. Съгласно проведено проучване в рамките на програма PHARE по проект BG0003.02.02 за потребностите на българската индустрия от проследимост и точност на измерванията, химичните измервания попадат в група 1 по значимост за индустрията, като рН е една от най-често измерваните величини.
6. Включеният литературен обзор е систематизиран и обобщен продукт за метрологичните аспекти на химичните измервания.

**Международни отзиви за еквивалентността на възможностите за измерване и калибриране (CMCs) на Националния еталон за водороден показател-рН при участие в международни сравнения**

Международната еквивалентност на Националния еталон за рН е доказана чрез участие в международни сравнения в периода от 1995 г. до 2010 г. Вписаните в базата данни на BIPM (CMCs) са на база на следните успешни сравнения:

[1] EUROMET Project No 760 Bilateral comparison between NCM, Bulgaria and PTB, Germany pH determination of phosphate buffer by Harned cell, <https://www.euramet.org/>

[2] Final report of key comparison CCQM-K18: pH of carbonate buffer, Metrologia, Volume 44, Technical Supplement, <http://kcdb.bipm.org/AppendixB>

[3] Key comparison CCQM-K19 on pH: final report – pH  $\approx 9,2$ , Metrologia, 2006, 43, Tech. Suppl., 08015, <http://kcdb.bipm.org/AppendixB>

[4] Final report of key comparison CCQM-K20 pH measurement of carbonate buffer solutions, Metrologia, 2007, 44, Tech. Suppl., 08011, [http://kcdb.bipm.org/appendixB/KCDB\\_ApB](http://kcdb.bipm.org/appendixB/KCDB_ApB)

Докладите от международните сравнения са цитирани за доказване на еквивалентността на измерване на всички участващи НМИ, както и в базата данни на BIPM за ключови сравнения, KCDB, приложение В: <http://kcdb.bipm.org/>. Възможностите за измерване и калибриране в областта на рН са публикувани в Приложение С <http://kcdb.bipm.org/appendixC>.

Други доклади, от сравнения, извършени с Националния еталон за рН, публикувани в KCDB след 2010 г., които ще послужат за доказване на международната еквивалентност при преразглеждане на CMCs са:

[1] Final report of key comparison CCQM-K91, pH measurement of unknown phthalate buffer [Metrologia, 2013, 50, Tech. Suppl., 08016](#)

[2] Final report of key comparison CCQM-K99 pH of phosphate buffer, 2014, [http://kcdb.bipm.org/AppendixB/KCDB\\_ApB](http://kcdb.bipm.org/AppendixB/KCDB_ApB)

Резултатите от EUROMET Project No 760 Bilateral comparison between NCM, Bulgaria and PTB, Germany pH determination of phosphate buffer by Harned cell са цитирани в литература [117] Abschlussbericht zum DKD-Ringvergleich pH-Wert 2002 Bestimmung des pH-Wertes eines unbekannten Phosphat-Puffers mit der Differenzpotentiometrie, sowie mit der Glaselektrodenmesskette nach Mehrpunktkalibrierung, <https://www.ptb.de/>

### Списък на научни публикации, които са включени в дисертацията

[1] **D.Ivanova**, P.Mandzukov, Proficiency testing – applicable statistical approaches and criteria for evaluation of results, PhD Student Scientific Session of Faculty of Mathematics and Natural Science, 2016

[2] **Д. Иванова**, В.Константинова, Начини и възможности за осигуряване качеството на резултатите в областта на химичните измервания, XXV Национален научен симпозиум с международно участие, Метрология и метрологично осигуряване 2015, Сборник доклади

[3] **Д. Иванова**, Л. Димитрова, Сертифицираните сравнителни материали за рН – средство за осигуряване на международно призната метрологична проследимост на измерванията в химичните лаборатории, XXV Национален научен симпозиум с международно участие, Метрология и метрологично осигуряване 2015 , Сборник доклади

[4] E. Vassileva, **D. Ivanova**, A. Detcheva, Ch. Tchanev, V. Kmetov, TrainMiC – Training in Metrology in Chemistry, EUR 20841 BG

[5] **D.Ivanova**, E.Vassileva, P.Taylor , Metrology in Chemistry: Status report of Bulgaria, EU 20270 EN

[6] **Д.Иванова**, Ръководства на ISO по сравнителни материали – основно Ръководство за лабораториите при избора и използването им, Пета национална конференция с международно участие МЕТРОЛОГИЯ 2002, (Сборник доклади)

[7] **Д.Иванова**, Осигуряване на проследимост на измерванията чрез изграждане на национална система за сертифицирани сравнителни материали, Седма национална конференция с международно участие МЕТРОЛОГИЯ 2006, (Сборник доклади)

[8] **Д.Иванова**, Изграждане на национална система за сертифицирани сравнителни материали, XVI-та Национална конференция с международно участие Качеството- път към устойчивост, 2005 г.

[9] **Д. Иванова**, Л. Димитрова, Участие в международно сравнение с Национален еталон на единицата за водороден показател рН, Стандартизация, метрология, сертификация, 1/2006

[10] **Д. Иванова**, Л.Димитрова, Първо национално междулабораторно сравнително измерване по рН метрия, Стандартизация, метрология, сертификация, 4/2002

[11] **D.Ivanova**, J.C.G.A Verbeek, Final Report PH ILC BG, VSL, Delft, The Netherlands, Phare 2005 BG 2005/017-353.02.02, 2009

[12] Vyskočil L, Máriássy M, Mathiasová A, Vospělová A, Werner B, Rivier C, **Ivanova D**, Hwang Eu, Kristensen HB, Kuselman I, Urquiza MP, Spitzer P, Nakamura S, Nagyné-Szilágyi Z (2002) Report on CCQM-P37: fundamental studies on pH standards

[13] **Д.Иванова**, Национален еталон на единицата за водороден показател pH, Стандартизация, метрология, сертификация, 1/1995 г.

[14] **Д.Иванова**, Калибриране на стандартни образци за pH-метрия с Националния еталон за „водороден показател“- pH, III Национална конференция с международно участие на тема: „Стандартни образци за състав и свойства“ (Сборник доклади, 1998)

#### **Списък на научни публикации, които не са включени в дисертацията**

[1] В. Константинова, А. Кунова, Д. Прибойска, Г. Стоянова, **Д. Иванова**, Калибриране на средства за измерване, използвани в химията – проблеми и добри лабораторни практики, XXV Национален научен симпозиум с международно участие, Метрология и метрологично осигуряване 2015 (Сборник доклади)

[2] **Д.Иванова**, Участие на Български институт по метрология в Европейската метрологична програма за изследвания и иновации, XXIII Национален научен симпозиум с международно участие „Метрология и метрологично осигуряване 2013“ Созопол (Сборник доклади)

[3] **Д.Иванова**, Българският институт по метрология – доставчик на нови и подобрени услуги в областта на научната и законовата метрология, XXII Национален научен симпозиум с международно участие „Метрология и метрологично осигуряване 2012“ Созопол (Сборник доклади)

[4] Хр. Соколова, К.Гърова, **Д.Иванова**, Нотифицираният орган в подкрепа на българския производител, БЪЛГАРСКИ ИНСТИТУТ ПО МЕТРОЛОГИЯ NB 1957, XXIV-та Национална конференция с международно участие “Качеството – за по-добър живот” 2013 г.

[5] **Д.Иванова**, Бизнес план на Българския институт по метрология за периода 2011 – 2015 г. XXII-та Национална конференция с международно участие “Качеството – за по-добър живот” 2011 г.

[6] **Д. Иванова**, Българският институт по метрология - ядро на националната система за измервания, Национален семинар с международно участие „Индустриалната метрология в Република България – състояние и перспективи” 20-23 юни 2011 г. – ПОК „Леденика”

[7] Е. Василева, А.Дечева, **Д. Иванова**, В. Кметов, Р.Чипанова, TrainMiC – жизнеспособна и дългосрочна програма за обучение по метрология в химията в България, VIII Национална научно-практическа конференция МЕТРОЛОГИЯ 2008

[10] **Д. Иванова**, Разпространение на знания в областта на метрология в химията, XIV Национален научен симпозиум с международно участие „Метрология и метрологично осигуряване 2004“ Созопол (Сборник доклади)

[11]\* **Д.Иванова**, Разпространение на знания в областта на метрология в химията, Шеста национална конференция с международно участие МЕТРОЛОГИЯ 2004, (Сборник доклади)

#### **Участия като лектор в семинари и конференции по метрология, презентации**

1. Валидиране на аналитични методи – 25 април 2017 г. 8 уч.ч. към Съюза на метролозите в България (СМБ)
2. Валидиране на аналитични методи – 16 май 2017 г., 8 уч.ч. към Съюза на метролозите в България (СМБ)
3. Междублабораторни сравнения и схеми за изпитване за пригодност – РТ – организация, планиране, честота на участие, критерии за оценяване. Използване на резултатите за оценка на неопределеността от измерване и валидиране/верифициране на методи – 30 май 2016 г. – 8 уч.ч. към Съюза на метролозите в България (СМБ)
4. Техническа компетентност на лаборатория за изпитване – метрологични изискванията на БДС EN ISO/IEC 17025:2006, записи и подходи за постигане и демонстриране – 25 април 2016 г., 8 учебни часа, към Център за професионално обучение към “Център за изпитване и европейска сертификация” ЕООД
5. Обучение по метрология в химията към „Национален център по обществено здраве и анализи – модерна, компетентна, ефективна държавна администрация“, финансиран по ОПАК – 12 уч.ч., м. септември 2015 г., Договор ДР-15.07.2015 г

6. Система за управление на лаборатории съгласно БДС EN ISO/IEC 17025 – необходими записи за изпълнение на изискванията на стандарта и приложими ръководства – м . ноември 2015 г.- 2 учебни часа, СМБ
7. Неопределеност на резултати от измервания в областта на аналитичната химия (втори модул) – 4 юни , 6 учебни часа, СМБ
8. Неопределеност на резултати от измервания в областта на аналитичната химия (втори модул) – 24 ноември 2015 г., 8 учебни часа, Курс за АЕЦ Козлодуй, СМБ
9. Основи на метрологията към Център за професионално обучение и квалификация към „АКВАХИМ” АД, 16 часа, 2015 г.
10. Курс в рамките на проект TU10-ENP-AP-TR-21 в INRAP ,Tunisia, 2014 г.
  - Reference materials – General;
  - Requirements of ISO Guide 34 and ISO Guide 35;
  - ISO 17025/ISO Guide 34 cross reference table.
11. „Метрологични аспекти на лабораторната практика на основата на изискванията на БДС EN ISO/IEC 17025“, 2013 г., СМБ
12. Лабораторна практика и методически въпроси при калибрирането на средства за измерване – рН-метри, ААС спектрометри, ICP-спектрометри, хроматографи, спектрофотометри. Първа част – Теоретични положения, 2012 г., СМБ:
13. Неопределеност при вземане на проби. Оценяване на неопределеност на измерване при изпитвания. Вземането на проби/извадки – част от процедурата за измерване 1 2012 г. СМБ.
14. Сравнителни материали. Проследимост в областта на химията, 2011 г., Учебен център на Български институт по метрология
15. Проследимост на измерванията. Международни изисквания. Казуси, 2011 г., Учебен център на Български институт по метрология
16. Доверие в лабораториите за изпитване и калибриране чрез потвърждаване на техническата компетентност. Изисквания на БДС EN ISO/IEC 17025, 2011 г. 2011г., СМБ.
17. Курс в рамките на проект: Strengthening the Level of Competence and know how transfer on operation of the metrology equipment in the fields of chemistry, gas and flow measurements for Moldovan National Institute of Standardization and Metrology staff, under Competitiveness Enhancement Project”, 2011:
  - Interlaboratory comparisons;
  - Internal quality control at the chemical analytical laboratory;

- Reference materials;
  - Sampling as a part of measurement procedure
18. Метрологични аспекти и технически изисквания към методите и управлението на средства за измерване, използвани в лаборатории за измерване, изпитване и калибриране и във фирми, 2010 г., СМБ
  19. БДС EN ISO/IEC 17025:2006 Технически изисквания към лаборатории за изпитване и калибриране, 2010 г., СМБ
  20. Осигуряване на проследимост на измерванията – концепция и методология в съответствие с националните и международни документи. Използване на сертифицирани сравнителни материали, 2009 г. СМБ:
  21. Курс в рамките на Southeastern Europe regional cooperation in metrology, организиран от PTB, Reference materials – general requirements for production and certification, 2009
  22. Проследимост при аналитичните измервания. Осигуряване на качество в лабораториите за анализ. Оценяване на неопределеност на резултатите от химико-аналитичните измервания, 2008 г., СМБ
  23. Система за сертифицирани сравнителни материали. Основни методи за охарактеризиране. Вътрешно-лабораторни сравнителни материали, 2008 г., СМБ
  24. Метрология на йонизиращите лъчения – основни аспекти на научната и законовата метрология, развивани в България - Изграждане на национална система за сертифицирани сравнителни материали, 2005 г., СМБ
  25. Обучение по метрология в химията, семинар „Писане на законодателство и организиране на национална измервателна инфраструктура за изпълнение на Европейските изисквания в Албания”, 2004 г., БИМ

#### **Презентации:**

26. Начини и възможности за осигуряване качеството на резултатите в областта на химичните измервания, XXV Национален научен симпозиум с международно участие, Метрология и метрологично осигуряване 2015
27. Начини и възможности за осигуряване качеството на резултатите в областта на химичните измервания, XXVI Национална практическа конференция с международно участие „Качеството за по-добър живот 2015 г. – Качество – емоция вдъхновение“\*

28. Качество на природния газ - Показатели, норми, точно определяне/ надежно измерване, промяна в нормативната база, Иванова Д. Семинар за дружествата от групата на Овергаз „Планиране и отчитане на дейностите по поддръжка, диагностика и сервиз на ГРМ. Актуализация на вътрешно фирмени работни документи, юни 2014 г.
29. 125 години Българска метрология, Национална конференция по метрология, 2013 г.