

Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах

Е. М. ГОРБУНОВА, Л. И. ГОРЯЕВА, С. В. МЕДВЕДЕВСКИХ, П. В. МИГАЛЬ,
В. И. ПАНЕВА, Е. П. СОБИНА, А. С. СТЕПАНОВ, Т. Н. ТАБАТЧИКОВА,
И. В. ШИШОВА

Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Екатеринбург, Россия,
e-mail: Gorbunova@uniim.ru, Sobina_egor@uniim.ru

Представлены результаты разработки государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1—2012, предназначенного для воспроизведения единиц массовой доли металлов в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ — 99,9 % в твердых веществах и материалах; массовой доли металлов в интервале $1 \cdot 10^{-4}$ — 6 %, массовой и молярной концентраций в диапазонах $1 \cdot 10^{-4}$ — 60 г/дм³ и $2 \cdot 10^{-5}$ — 2 моль/дм³ в жидких веществах и материалах. Этот эталон по метрологическим характеристикам соответствует вторичному эталону в государственной поверочной схеме для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах.

Ключевые слова: вторичный эталон, государственная поверочная схема, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой.

The results of development of the state secondary standard of units of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in solid and liquid substances and materials ГВЭТ 196-1—2012 are presented. The standard is intended for reproduction of mass fraction units of metals in solids and materials in the range of $1 \cdot 10^{-3}$ — 99,9 %, mass fraction of metals in the range of $1 \cdot 10^{-4}$ — 6 %, mass concentration of metals in the range of $1 \cdot 10^{-4}$ — 60 g/dm³, and molar concentration of metals in the range of $2 \cdot 10^{-5}$ — 2 mol/dm³ in liquid substances and materials. The standard by metrological characteristics corresponds to secondary standard of the State verification scheme for instruments measuring the content of components in liquid and solid substances and materials.

Key words: secondary standard, state verification scheme, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma.

Интеграция России в сообщество ведущих промышленно развитых стран мира требует ускоренного развития передовых измерительных технологий в различных сферах деятельности (отраслях промышленности, сельском хозяйстве, экологии, здравоохранении, строительстве, обороне и безопасности и др.) и их метрологического обеспечения с целью достижения сопоставимости результатов измерений на национальном и международном уровнях. В традиционных областях измерений прослеживаемость результатов к национальным эталонам, имеющим подтвержденную прослеживаемость на международном уровне, обеспечивается развитой метрологической инфраструктурой. В аналитических измерениях вследствие сложности и многообразия объектов анализа, определения компонентов в сложной матрице, процедуры подтверждения идентичности, предшествующей измерению, отсутствия эталона моля, непосредственно воспроизводящего основную единицу СИ в данной области, задача метрологической прослеживаемости является весьма актуальной.

В России в последние годы усилиями государственных национальных метрологических институтов, таких как ВНИИМ, ВНИИОФИ, УНИИМ, ВНИИФТРИ и ВНИИМС, создается государственная эталонная база — комплекс государственных первичных эталонов единиц величин, характеризующих химический состав жидких и твердых веществ и материалов (далее — комплекс ГПЭ), основанный на высокоточных фи-

зико-химических и оптических методах измерений состава веществ и объединенных обобщенной поверочной схемой [1, 2].

В настоящее время в комплекс ГПЭ входят государственные первичные эталоны единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации в жидких и твердых веществах и материалах — ГЭТ 176—2010 на основе кулонометрического титрования [3] и ГЭТ 196—2011 на основе спектральных методов.

Созданный в УНИИМ государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1—2012 (далее — ГВЭТ), прослеживаемый к указанному выше первичным эталонам, предназначен для воспроизведения единиц массовой доли металлов в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ — 99,9 % в твердых веществах и материалах; массовой доли металлов в интервале $1 \cdot 10^{-4}$ — 6 %, массовой и молярной концентраций соответственно в диапазонах $1 \cdot 10^{-4}$ — 60 г/дм³ и $2 \cdot 10^{-5}$ — 2 моль/дм³ в жидких веществах и материалах.

Метод измерений. Для решения задачи по измерению содержания всего многообразия металлов в жидких и твердых веществах и материалах требуются высокоточные методы, позволяющие определять содержание большинства металлов Периодической системы элементов Д. И. Менделеева. В области аналитического контроля такими метода-

ми являются атомно-эмиссионная и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, соответственно АЭС ИСП и МС ИСП. Их комбинация позволяет проводить измерения в широком диапазоне от макро- до микроконцентраций металлов. С этой целью в состав ГВЭТ включены атомно-эмиссионный спектрометр с ИСП Optima 7300DV и масс-спектрометр с ИСП NexION 300D.

Метод АЭС основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. Между интенсивностью излучения и содержанием определяемого элемента существует прямо пропорциональная зависимость [4].

Масс-спектрометрия — физический метод измерения отношения массы заряженных частиц (ионов) к их заряду. Существенное его отличие от других физико-химических методов в том, что при МС детектируется масса частиц вещества, а не излучение или поглощение энергии молекулами или атомами. В основе метода лежат законы движения заряженных частиц материи в магнитном или электрическом полях [5, 6].

В состав ГВЭТ входят следующие блоки: предварительной подготовки материалов, предназначенный для измельчения, отжига органической основы и высушивания твердых веществ и материалов; пробоподготовки — для автоклавного кислотного разложения твердых веществ и материалов, а также измерения массы навесок веществ и полученных растворов; измерительный — для измерения элементного состава веществ.

Метрологические характеристики ГВЭТ

Твердые вещества и материалы

Диапазон воспроизводимых значений массовой доли металла $1 \cdot 10^{-3}$ — 99,9 %
 Относительная суммарная погрешность δ_0 результата воспроизведения ($P = 0,95$) 0,05—8,00 %
 Относительная расширенная неопределенность U_0 воспроизведения ($k = 2$) 0,05—7,00 %

Жидкие вещества и материалы

Диапазоны воспроизводимых значений:
 массовой доли металла $1 \cdot 10^{-4}$ — 6 %
 массовой концентрации металла $1 \cdot 10^{-4}$ — 60 г/дм³
 молярной концентрации металла $2 \cdot 10^{-5}$ — 2 моль/дм³
 Относительная суммарная погрешность δ_0 результата воспроизведения ($P = 0,95$) $\pm (1—2)$ %
 Относительная расширенная неопределенность U_0 воспроизведения ($k = 2$) 1—2 %.

Проведены исследования метрологических характеристик эталона по массовой доле металлов на следующих типах твердых отходов промышленного производства: металлургическом шлаке медеплавильного производства; золе от топочных установок; осадках сточных вод; ломе и отходах латуни; сплавах на основе алюминия, никеля и меди; медном концентрате. Удовлетворительные результаты по измерениям массовых долей металлов в питьевой природной воде, а также массовой доли серебра в руде золотосеребряной при участии в межлабораторных сравнительных ис-

пытаниях подтвердили высокий уровень измерительных возможностей созданного эталона. Разработана методика оценивания характеристик погрешности и неопределенности результатов воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов на ГВЭТ. Определение показателей точности выполнено на основании алгоритмов, изложенных в [7, 8].

Содержание металла (W — массовая доля, массовая (молярная) концентрация металла) рассчитано исходя из функциональной зависимости W от комбинации составляющих: $W = f(m_p; m_n; \omega)$, где m_p , m_n — массы раствора и навески исходного вещества, соответственно; ω — результат измерения содержания металла в общем растворе по линейной градуировочной зависимости. Уравнение измерений W имеет вид $W = \omega m_p / m_n$. Измерения выполняют по соответствующей методике воспроизведения единиц массовой доли и (или) массовой (молярной) концентрации металла для соответствующего исследуемого объекта.

Основными источниками погрешности и неопределенности результатов измерений содержания металлов спектральными методами являются методические и инструментальные составляющие [9, 10]. К инструментальным относятся погрешность измерений массы, нестабильность выходного сигнала спектрометра, характеристики режима горения плазмы (мощность индуктора, скорость потока аргона). Методические составляющие погрешности — условия подготовки и разложения пробы; метод построения линейной градуировочной зависимости; влияние матрицы анализируемой пробы и возможных спектральных наложений. Результаты измерений массовой доли металлов в пробах отходов промышленного производства и оценки показателей точности приведены в таблице.

Результаты измерений массовой доли металлов в пробах отходов промышленного производства и оценки показателей точности

Объект	Определяемый элемент	Массовая доля, %	Относительная суммарная погрешность $\pm \delta$, % ($P = 0,95$)	Расширенная неопределенность U , % ($k = 2$)
Осадки сточных вод	Ni	0,0166	5,1	4,5
	Ti	0,0690	3,6	3,2
	Cu	0,2480	3,4	3,0
	Zn	0,1096	3,8	3,4
	As	0,0180	7,2	6,4
Зола	Fe	3,4700	2,5	2,2
	Sr	0,2870	6,0	5,3
	Ti	0,4920	4,6	4,1
	Al	8,7000	2,7	2,3
	Sc	0,0015	6,1	5,4
Латунь	Cu	57,4000	1,9	1,7
	Ni	2,7400	2,6	2,3
	Fe	0,5280	3,5	3,1
	Zn	34,5000	2,8	2,5
	Pb	0,1340	6,7	6,0
Шлак	Zn	4,3000	2,2	2,0
	Pb	0,4810	3,8	3,4
	Cu	1,7400	2,2	1,9

Обеспечение прослеживаемости ГВЭТ к комплексу ГПЭ. Передача единиц величин от ГЭТ 176—2010 и ГЭТ 196—2011 осуществляется на основе обобщенной поверочной схемы [1], в которой средствами передачи являются эталоны сравнения (ЭС): стандартные образцы (СО) составов чистых химических веществ, металлов и сплавов; эталонные лампы с полым катодом и др. В качестве ЭС использовали СО состава сплавов, входящих в ГЭТ 196—2011 и состава чистых веществ, входящих в ГЭТ 176—2010.

Полученные данные по воспроизведению единиц величин в ходе экспериментального исследования ЭС и чистых веществ применяли для подтверждения метрологических характеристик ГВЭТ при его первичной аттестации.

Алгоритм проведения работ по обеспечению прослеживаемости разрабатываемого ГВЭТ (методика аттестации эталона) к Комплексу ГПЭ представлен в «Правилах содержания и применения ГВЭТ 196-1—2012». Проведенные исследования подтверждают возможность воспроизведения единиц массовой доли металлов в заявленных диапазонах в жидких и твердых веществах и материалах.

В настоящее время разработанный ГВЭТ участвует в пилотных сличениях в области измерений содержания примесей (6 металлов) в чистом цинке под эгидой МБМВ по теме ССQM P107.1 и в пилотных сличениях в области измерений массовой доли металлов Fe, Cu, Zn, Pb в металлургическом шлаке (тема КОOMET № 562/RU/12). Ведется разработка СО массовой доли металлов в шлаках медеплавильного производства, а также СО растворов ионов металлов, применяемых для АЭС ИСП и МС ИСП.

Заключение. В период 2010—2012 гг. в УНИИМ выполнены работы по разработке ГВЭТ 196-1—2012. По техническим и метрологическим характеристикам эталон находится на современном уровне, соответствует области вторичного эталона в государственной поверочной схеме [1] и предназначен для воспроизведения единиц массовой доли металлов в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ — 99,9 % в твердых веществах и материалах; массовой доли металлов в интервале $1 \cdot 10^{-4}$ — 6 %, массовой и молярной концентраций в диапазонах $1 \cdot 10^{-4}$ — 60 г/дм³ и $2 \cdot 10^{-5}$ — 2 моль/дм³ в жидких веществах и материалах.

Сведения об утвержденном ГВЭТ внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (регистрационный номер 2.1.ZZC.00682012).

Внедрение ГВЭТ создаст условия, необходимые для совершенствования метрологического обеспечения в области измерений массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах с высокой точностью в различных отраслях промышленного производства, включая твердые отходы, и позволит повысить эффективность и качество решения задач разработки

СО, поверки, калибровки и испытаний имеющихся и новых типов средств измерений с учетом измерительных потребностей развивающейся национальной экономики и научных исследований.

Л и т е р а т у р а

1. **ГОСТ Р 8.735.0—2011.** ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения.

2. **Терентьев Г. И. и др.** Кулонометрическое титрование — эффективный и высокоточный метод определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах веществ (материалов) и веществах высокой чистоты // Стандартные образцы. 2005. № 1. С. 21—26.

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

4. **Чудинов Э. Г.** Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой // Итоги науки и техники. Аналитическая химия. Т. 2. М.: ВИНТИ, 1990.

5. **Исаев Р. М.** Информационная масс-спектрометрия. Л.: Мир. 1981.

6. **Пупышев А. А., Сермягин Б. А.** Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: Урал. госуд. техн. ун-т — Урал. политехн. ин-т, 2006. С. 5—11.

7. **ГОСТ Р 54500.1—2011.** Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения.

8. **ГОСТ Р 8.736—2011.** ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

9. **Жерноклеева К. В., Барановская В. Б., Карпов Ю. А.** Оценка бюджета неопределенности при анализе иттрия и его оксида с использованием атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 69—72.

10. **Петров А. М., Барановская В. Б., Карпов Ю. А.** Оценка метрологических характеристик при разработке и аттестации методик дугового атомно-эмиссионного анализа цветных и редких металлов с фотодиодной регистрацией // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 65—69.

Дата принятия 07.05.2013 г.