

На правах рукописи



МИГАЛЬ Павел Вячеславович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ЭТАЛОНОВ СРАВНЕНИЯ В ВИДЕ ЧИСТЫХ
МЕТАЛЛОВ (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ
ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

05.11.15 – Метрология и метрологическое обеспечение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов (251) ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Научный руководитель: Конопелько Леонид Алексеевич, доктор технических наук, профессор, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: Кондрашкова Галина Анатольевна, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «СПбГУПТД»
Стахеев Алексей Анатольевич, кандидат технических наук, ФГУП «ВНИИФТРИ»

Ведущая организация: ФГУП «ВНИИМС», г. Москва

Защита состоится «26» ноября 2019 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д.308.004.1 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» по адресу: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр., 19.

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

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

Автореферат разослан « _____ » _____ 20 ____ г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук



К.В. Чекирда

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Твердые чистые вещества (массовая доля основного компонента, $w \geq 99,9\%$) широко используются в метрологических работах в качестве носителей информации о химическом составе в начальном и конечном интервале шкал массовой доли компонента. При переводе их в раствор они несут информацию о массовой (молярной) концентрации компонента. Обычно они служат для приготовления смесей и растворов метрологического назначения, в частности, при работе с Государственными первичными эталонами (ГПЭ) применяются для проведения сличений в области базовых измерительных возможностей, а также используются непосредственно для передачи единиц величин, характеризующих химический состав в работах по калибровке и поверке средств измерений, аттестации эталонов, контролю точности методик измерений. Несмотря на то, что неопределённость, связанная с установлением массовой доли основного вещества в чистых веществах, может вносить существенный вклад в суммарную неопределённость измерений, критерии их выбора и способы оценки их пригодности для различных метрологических работ в документах по обеспечению единства измерений ранее не были установлены. Не были унифицированы методические подходы к оцениванию неопределённости чистоты (содержания основного компонента) при ее измерении на основе микросодержаний примесных компонентов.

Актуальность темы подтверждают работы, выполненные в национальных метрологических институтах США (Специальная публикация NIST 1012 «Подход к метрологически обоснованной прослеживаемой оценке химической чистоты органических образцов сравнения») и Германии (серия публикаций BAM о подтверждении оценивания чистоты металлов, выступающих в качестве первичных эталонов). Также актуальность подтверждается текущими международными сличениями в области оценивания чистоты органических и твердых неорганических веществ, проводимыми под эгидой МКМВ в рамках «Соглашения о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами».

В области неорганических веществ для оценивания чистоты применяют несколько схем:

- «100 % минус сумма примесей» по определению примесей всех элементов в количестве 91 (работы BAM, Германия) или использование вероятностного подхода для оценивания чистоты по не полностью оцененному содержанию примесей (работы Института химии Чистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, ОАО «Гиредмет», г. Москва);
- определение основного компонента первичными методами: кулонометрии, титриметрии, электрогравиметрии, гравиметрии, криоскопии и эбулиоскопии.

В настоящее время между специалистами из разных стран активно ведется дискуссия о наиболее подходящих способах оценивания чистоты органических и неорганических веществ. И в первую очередь это связано с необходимостью их накопления в каждой стране мира и оценивания их чистоты для обеспечения прослеживаемости в области измерений химического состава до Международной системы единиц физических величин (СИ).

Деятельность международных метрологических организаций, таких как Консультативный комитет по количеству вещества Международного Комитета Мер и Весов (КККВ МКМВ), КООМЕТ и национальных метрологических институтов направлена на обеспечение единства измерений и прослеживаемости результатов измерений к государственным эталонам единиц величин. Основной и очень важной частью системы прослеживаемости результатов измерений являются материалы с аттестованным (сертифицированным) значением содержания компонентов и установленными неопределенностями этих значений (стандартные образцы утвержденного типа), для создания которых необходимы чистые вещества, аттестованные на более высоком – эталонном уровне, т.е. эталоны сравнения.

Эталоны сравнения в этом понимании представляют собой твердые чистые неорганические вещества с установленным значением массовой доли основного компонента с наивысшей точностью или с точностью, достаточной для передачи единицы величины от ГПЭ следующим звеньям поверочной схемы. Эталоны сравнения исследуются согласно методикам воспроизведения единиц величин, характеризующих содержание компонентов, с использованием Государственных первичных и вторичных эталонов и входят в состав ГПЭ.

Разработки эталонов сравнения выполнены в рамках научно-исследовательской работы под шифром «Чистота» (2015-2016 гг.) и опытно конструкторской работы под шифром «Чистота-2б» (2017-2019 гг.).

Цель работы

Повышение точности результатов измерений химического состава веществ и материалов путем разработки эталонов сравнения в виде чистых веществ и создания на их основе новых типов высокоточных стандартных образцов растворов химических элементов для калибровки аналитической аппаратуры.

Основные задачи исследования

Разработать девять эталонов сравнения с помощью ГЭТ 176 в виде чистых веществ (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) и унифицировать подходы по оценке массовой доли основного компонента и связанной с ней расширенной неопределенности для эталонов сравнения.

Разработать методику передачи единиц массовой доли и массовой концентрации химических элементов от ГВЭТ 196-1 на основе компаративных измерений с внутренним стандартом массовой доли элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Повысить точность измерений на ГВЭТ 196-1 при передаче единиц массовой доли и массовой концентрации химических элементов от разработанных эталонов сравнения стандартным образцам растворов химических элементов.

Разработать и провести испытания в целях утверждения типа стандартных образцов растворов девяти химических элементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) повышенной точности.

Разработать стандартный образец мультиэлементного раствора с аттестованными значениями массовой доли и массовой концентрации 9 элементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd).

Научная новизна

Проведен анализ шести алгоритмов обработки измерительной информации для оценки массовой доли основного компонента и связанной с ней неопределенности косвенным способом для 9 эталонов сравнения в виде чистых веществ (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) следующими способами: «оценка технической чистоты», «оценка академической чистоты», «GUM¹», «ВАМ²», «метод интервальной оценки», «метод академика Девятых». Показано, что метод «GUM», в котором для оценки чистоты предполагается измерение 91 примеси, обеспечивает несмещенную (если сумма обнаруженных примесей >> суммы пределов обнаружения для необнаруженных примесей) оценку массовой доли основного компонента и оценку неопределенности, связанной с измерениями необнаруженных примесей,

¹ Guide to the expression of uncertainty in measurement – Руководство по выражению неопределенности измерений.

² The Federal Institute for Materials Research and Testing – Федеральный институт материаловедения и испытаний, Германия.

что подтверждается высокоточными результатами прямых первичных и относительно первичных методов.

Впервые разработан алгоритм расчета неопределенности от неоднородности массовой доли основного компонента по результатам измерений содержания примесей, который заключается в том, что на первом этапе проводится оценка неопределенности от неоднородности не менее 2/3 от суммарной массовой доли обнаруженных примесей в соответствии с ISO Guide 35³, на втором этапе оценивается неопределенность от неоднородности для суммы индивидуальных исследованных обнаруженных примесей, а на третьем этапе вычисляется неопределенность для массовой доли основного компонента с учетом массовой доли исследуемых обнаруженных примесей к сумме массовых долей обнаруженных и необнаруженных примесей.

Уточнена модель компаративных измерений с внутренним стандартом массовой доли элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, которая учитывает неидеальность линейной модели (отклонение от оптимальных параметров), а также нестабильность, обусловленную хранением раствора эталона сравнения в открытой и закрытой емкости. Проведена оценка вкладов от различных источников неопределенности и показано, что источники неопределенности убывают в ряду: относительная интенсивность эмиссии компонента и внутреннего стандарта > массовая доля компонента в растворе для калибровки > гравиметрическая процедура приготовления растворов.

Предложен способ контроля характеристик исходных реактивов, материалов и упаковки разработанных стандартных образцов растворов 9 химических элементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), которые влияют на основной источник неопределенности - их стабильность. Способ заключается в экспрессном контроле в течение 120 часов испарения кислотного раствора из пластиковых банок при температуре 60 °С (потеря массы раствора не должна превышать 0,1 %).

Практическая значимость

Унификация подходов по оценке массовой доли основного компонента и связанной расширенной неопределенности для эталонов сравнения в виде чистых веществ. Основные принципы оценки метрологических характеристик эталонов сравнения в зависимости от целевой неопределенности описаны в МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах». Разработано «Положение о Базе данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ», в котором установлены общие требования к эталонам сравнения, к их разработке, назначению и применению.

Разработка стандартных образцов растворов 9 химических элементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 176 посредством применения эталонов сравнения при измерениях на ГВЭТ 196-1. Стандартные образцы обладают повышенной точностью $U_{(k=2, P=0.95)}=(0,2-0,4) \%$, что в (2-5) раз точнее многих имеющихся аналогов. Проведены испытания этих стандартных образцов в целях утверждения типа для возможности их применения в сфере Государственного регулирования обеспечения единства измерений.

Обеспечение прослеживаемости результатов химического анализа в рутинных измерениях путем применения стандартных образцов растворов химических элементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd), разработанных на основе применения разработанных эталонов сравнения в виде чистых металлов.

Повышение точности, импортозамещение и снижение стоимости калибровки аналитического оборудования путем применения стандартных образцов растворов химических элементов повышенной точности и уменьшение временных затрат на проведение

³ Reference materials. Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability – Стандартные образцы. Руководство по характеристике и оценке однородности и стабильности.

калибровки и контроля точности аналитического оборудования при применении стандартного образца мультиэлементного раствора с аттестованными значениями массовой доли и массовой концентрации химических элементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd).

Внедрение результатов работы

Адекватность разработанных алгоритмов расчета неопределенности, а также возможность применения эталонов сравнения и стандартных образцов для проведения высокоточных измерений подтверждена их использованием на ГЭТ 176 и ГВЭТ 196-1 при участии в международных сличениях:

- в области чистых веществ:

– ССQM-P149 «Определение чистоты цинка, используемого в качестве первичного эталона для определения содержания цинка»;

– КОOMET 645-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М001б для определения чистоты меди»;

– КОOMET 672-RU-15 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли железа в чистом железе»;

- в области растворов химических элементов:

– ССQM-K143 «Сличение калибровочных растворов меди, приготовленных НМИ»;

- в области матричных веществ:

– КОOMET 562-RU-12/650-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли металлов в металлургическом шлаке»;

– КОOMET 618-RU-13 «Пилотные сличения в области элементного анализа состава сплавов на основе Ni».

Положения, выносимые на защиту

Разработаны эталоны сравнения в виде чистых веществ для хранения и передачи единиц величин, характеризующих их состав. На этой основе предложена схема передачи единиц величин от ЭС стандартным образцам растворов химических элементов с относительной стандартной неопределенностью от характеристики на уровне (0,05-0,10) %.

Использование для калибровки растворов эталонов сравнения в виде чистых веществ при аттестации стандартных образцов позволяет обеспечить метрологическую прослеживаемость и повышение точности измерений в (2-5) раз, когда содержание основного компонента в этом чистом веществе достоверно известно $\geq 99,9$ % с расширенной неопределенностью $\leq 0,01$ %.

Применение методики компаративных измерений для установления МХ СО растворов химических элементов при сравнении сигнала АЭС-ИСП позволяет уменьшить стандартную неопределенность типа А в (5-10) раз при использовании внутреннего стандарта и при условии выбора оптимальных параметров.

Применение разработанных ЭС позволило создать новые типы СО состава растворов химических элементов с аттестованными значениями массовой доли (10-10000) млн⁻¹ и массовой концентрации (10-10000) мг/дм³ с относительной расширенной неопределенностью (0,2-0,4) % и (0,3-0,6) % соответственно.

Показана адекватность модели оценки неопределенности СО многоэлементных растворов по процедуре приготовления с использованием взвешенных оценок содержания аттестуемых элементов при известной массе компонентов смеси. На этой основе разработан новый тип СО с аттестованными значениями массовой доли $\sim 100 \text{ млн}^{-1}$ и массовой концентрации $\sim 100 \text{ мг/дм}^3$ девяти химических элементов с относительной расширенной неопределенностью (0,3-0,5) % и (0,4-0,7) % соответственно

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2012 г.), Международном научно-техническом семинаре «Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений. Аттестация программного обеспечения, используемого в метрологии» (г. Санкт-Петербург, 2012 г.), Международной научно-практической конференции «Измерения: состояние, перспективы развития (г. Челябинск, 2012 г.), Международной научно-практической конференции «Измерения. Качество. Безопасность» (Екатеринбург, 2012 г.), 1-й международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (г. Екатеринбург, 2013 г.), Втором съезде аналитиков России (г. Москва, 2013 г.), IV-й Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2014 г.), II-й и III-й Международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений» (г. Менделеево, 2017 г. и 2018 г.), III-й Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург 2018 г.), Международной научно-технической конференции «Метрология 2019» (Минск, Республика Беларусь, 2019 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 20 работ, в том числе: 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов; 2 статьи в сборниках трудов международных конференций; 2 тезиса докладов на российских и 10 тезисов докладов на международных конференциях, а так же 1 документе по стандартизации (МИ 3560).

Личный вклад автора

Проведение измерений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, в том числе при разработке и испытаниях стандартных образцов растворов девяти химических элементов; планирование экспериментов и обработка измерительной информации, полученной методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и высокотемпературной экстракции в несущем газе для оценки массовой доли основного компонента в эталонах сравнения в виде чистых веществ, их однородности и характеристик точности осуществлены автором лично. Автор непосредственно участвовал в измерениях примесей азота, кислорода, водорода, углерода и серы в материале эталонов сравнения в виде чистых веществ методами восстановительного и окислительного плавления. В работах, опубликованных в соавторстве, личный вклад автора в равных долях с соавторами.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы, включающего 96 библиографических ссылок. Работа изложена на 133 страницах текста, содержит 53 таблицы и 38 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В первой главе приведен анализ литературы на предмет выявления современных тенденций в области обеспечения прослеживаемости результатов химического анализа веществ и материалов.

Произведен анализ средств хранения передачи единиц величин, характеризующих химический состав в виде различного вида стандартных образцов и чистых веществ. Выявлены недостатки существующей номенклатуры СО утвержденных типов как в количественном выражении, так и в их качественных характеристиках.

Продемонстрирована принципиальная возможность обеспечения метрологической прослеживаемости при передаче единиц величин от эталонов сравнения в виде чистых веществ стандартным образцам состава, предназначенным для калибровки аналитического оборудования как в метрологических задачах, так и при проведении рутинных измерений (рисунок 1). Поставлены задачи исследования.

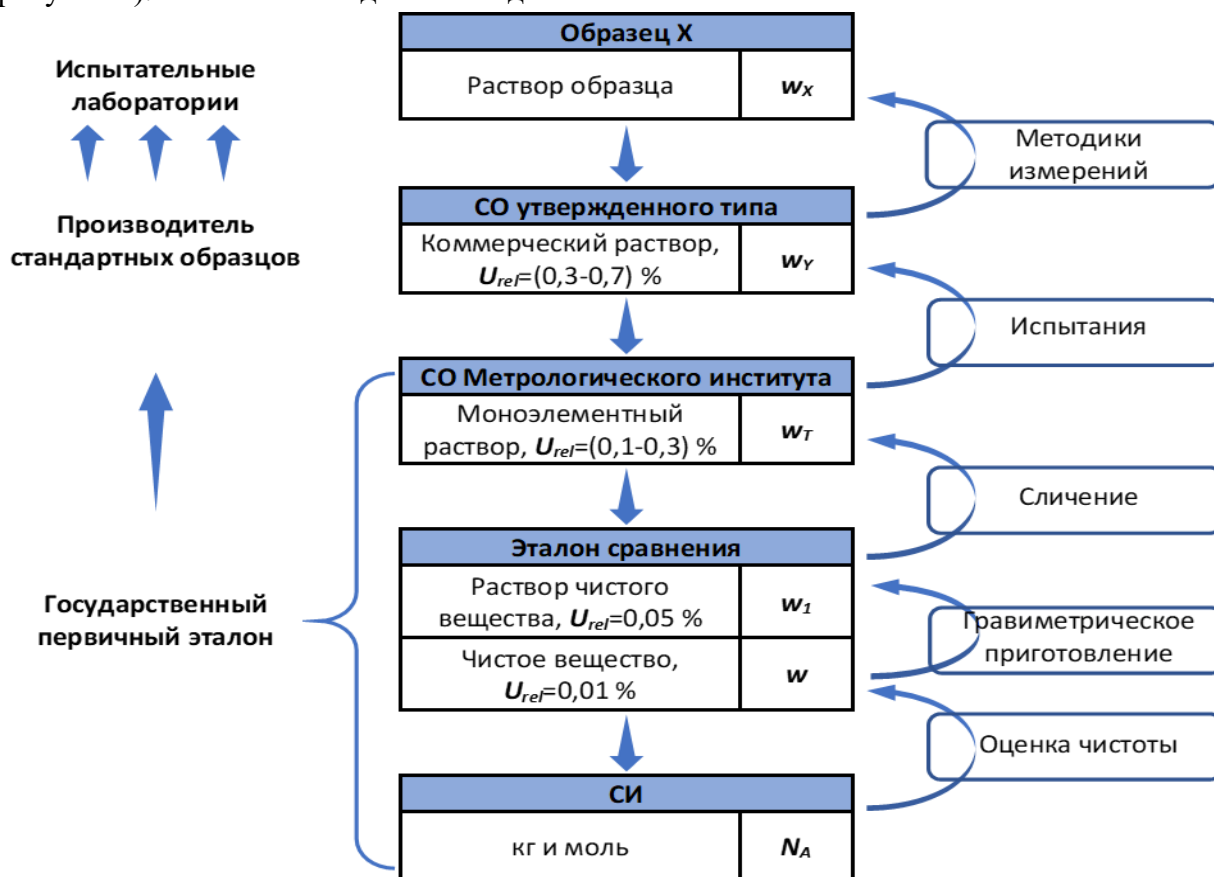


Рисунок 1 – Цепочка метрологической прослеживаемости для элементного анализа. Она показывает связь массовой доли w_X элемента в неизвестном образце X с СИ (Международная система единиц измерений). N_A – постоянная Авогадро; U_{rel} – относительная расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$)

Вторая глава посвящена анализу различных подходов к оценке чистоты косвенным способом, т.е. по схеме «100 % минус сумма примесей». Описаны применяемые в работе методы определения содержания металлических и газообразующих микропримесей и рассмотрены вопросы, связанные с оценкой их пределов обнаружения.

Проведен сравнительный анализ шести алгоритмов обработки измерительной информации для оценки массовой доли основного компонента по схеме 100 % минус сумма примесей следующими способами:

1. «оценка технической чистоты» - оценка чистоты вещества на основе косвенного способа по неполному или целевому примесному составу;

2. «оценка академической чистоты» - оценка чистоты вещества на основе косвенного способа по полному примесному составу с учетом пределов обнаружения;

3. «BAM» - оценка чистоты вещества на основе косвенного способа по полному примесному составу с учетом пределов обнаружения, предложенная в работах Федерального института материаловедения и испытаний, Германия;

4. «GUM» - оценка чистоты вещества на основе косвенного способа по полному примесному составу с учетом пределов обнаружения, основанная на подходе Руководства по выражению неопределенности измерений в предположении равномерного распределения величин в виде пределов обнаружения;

5. «методы интервальной оценки» - построены на основании общих рассуждений о применении косвенного подхода к оценке МДОК по схеме 100 % минус сумма примесей;

6. «метод академика Девярых» - предполагает, что распределение содержания примесей в чистых веществах должно быть близким к логнормальному. При некоторых известных содержаниях обнаруженных примесей и априорных данных о пределах обнаружения возможно экстраполировать кривую этого распределения, площадь под которой будет равна суммарному содержанию примесей.

В результате проведенного анализа выявлены принципиальные ограничения подходов, связанных с оценкой чистоты по неполному примесному составу путем моделирования оценок примесного состава в граничных условиях. Вместе с этим продемонстрировано, что различные способы оценки чистоты в реальных примерах дают совместимые результаты в пределах своих точностных характеристик, если применены к материалу чистотой менее 99,999 %, и практически идентичные результаты, если применены к материалу чистотой менее 99,8 %.

Приведены результаты сравнения этих алгоритмов на примере оценки чистоты эталонов сравнения ванадия (рисунок 2) и меди (рисунок 3) высокой чистоты.

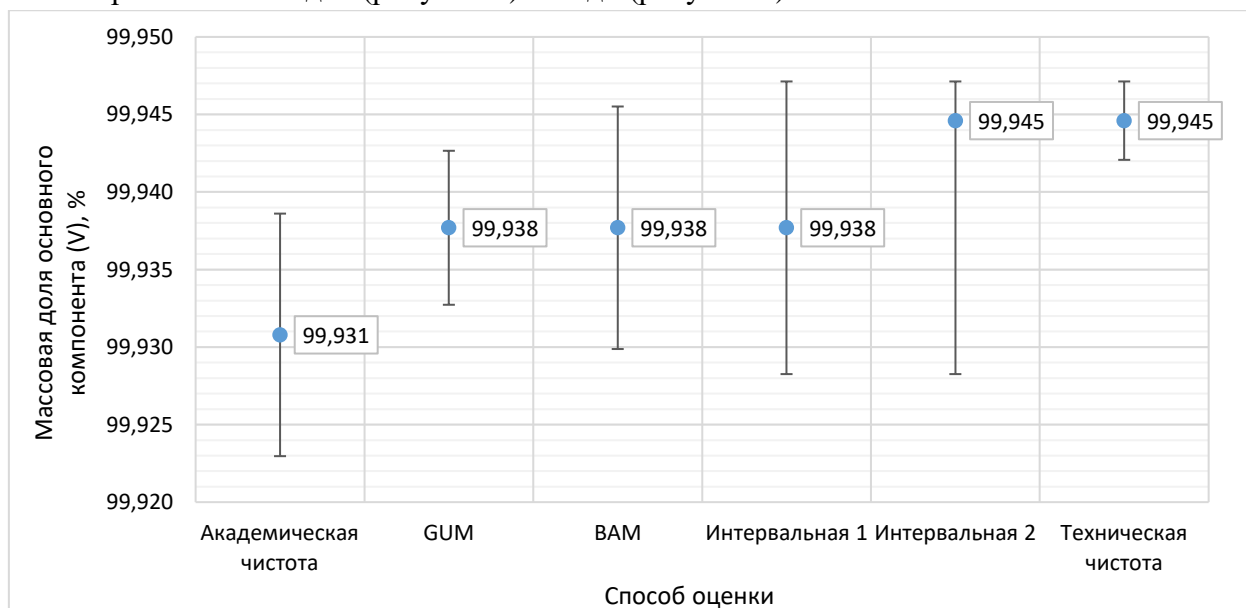


Рисунок 2 – Сравнение оценок характеристик ЭС ванадия высокой чистоты

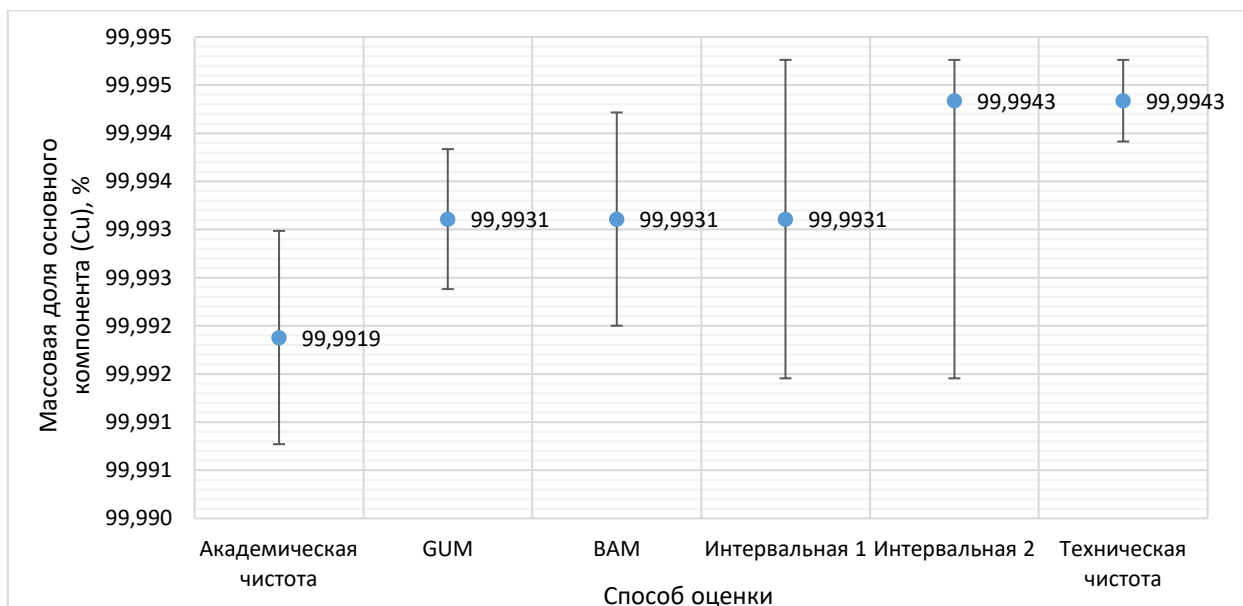


Рисунок 3 – Сравнение оценок характеристик ЭС меди высокой чистоты

Показано, что метод «GUM», в котором для оценки чистоты предполагается определение 91 примеси, обеспечивает несмещенную (если сумма обнаруженных примесей \gg суммы пределов обнаружения для необнаруженных примесей) оценку массовой доли основного компонента и адекватную оценку неопределенности, связанной с измерениями необнаруженных примесей, что подтверждается высокоточными результатами прямых первичных и относительно первичных методов в международных сличениях. На рисунке 4 графически показано, что оценки по алгоритму «GUM» совместимы с оценками, полученными прямым способом с использованием первичного (абсолютного) метода (на рисунке 4: УНИИМ1 – результат измерений массовой доли меди в чистой меди методом кулонометрии при контролируемом потенциале; УНИИМ2 - результат измерений массовой доли меди в чистой меди по схеме «100 % минус сумма примесей»).

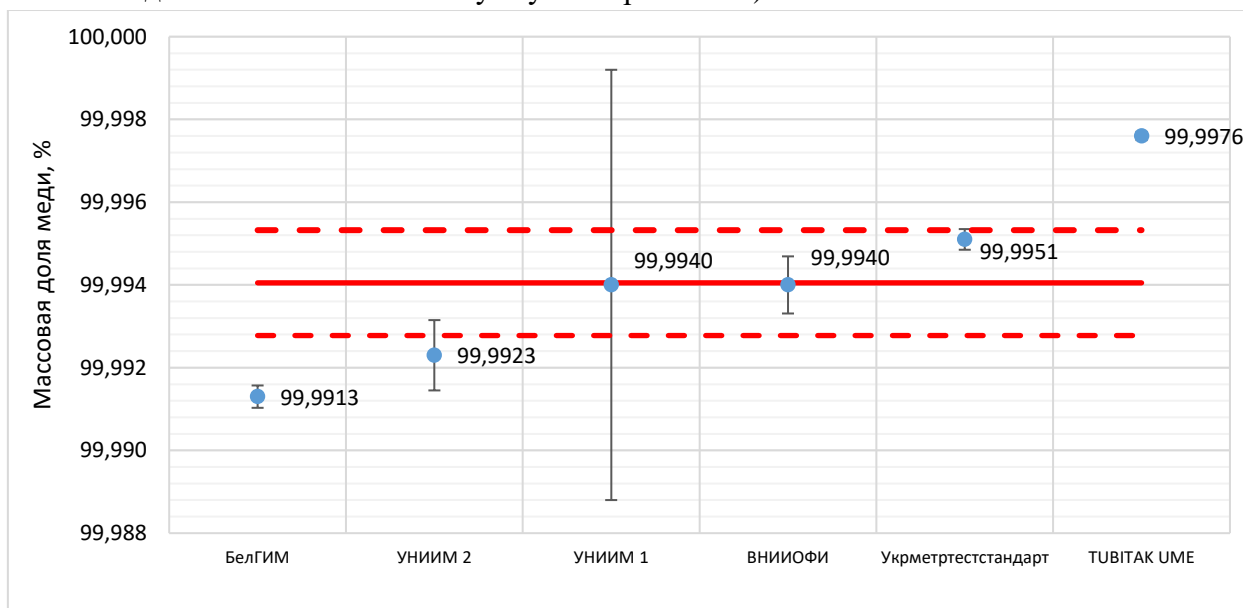


Рисунок 4 – Результаты сличений КОOMET 645/RU/14

Оценки массовой доли основного компонента (w) и связанной расширенной неопределенности (U) по «методу GUM» получены по уравнениям:

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r y_j, \quad (1)$$

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{xi}^2 + \sum_{j=1}^r \left(\frac{y_j}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2} + u_h^2, \quad (2)$$

где x_i – массовая доля i -й обнаруженной примеси;
 n – количество обнаруженных примесей;
 y_j – предел обнаружения установленный для j -й примеси по 3σ критерию;
 r – количество пределов обнаружения;
 $u(x_i)$ – стандартная неопределенность измерений i -й примеси.

В третьей главе приведены результаты разработки эталонов сравнения чистых веществ.

Разработан документ МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах», в котором сформулированы принципы исследований эталонов сравнения исходя из целевой неопределенности:

а) **прямым способом** – путем непосредственного воспроизведения:

- при воспроизведении единицы величины с расширенной неопределенностью $U \geq 0,050 \%$ могут использоваться:

– титриметрия (должны быть учтены мешающие примеси других металлов при их содержании свыше $5 \cdot 10^{-4} \%$, которые также оттитровываются ввиду неселективности титранта);

– гравиметрия (должны быть учтены эффекты соосаждения: адсорбция, окклюзия, изоморфизм);

- при воспроизведении единицы с расширенной неопределенностью $0,010 \% \leq U \leq 0,050 \%$ могут использоваться кулонометрическое титрование, кулонометрия при контролируемом потенциале;

б) **косвенным способом** - путем воспроизведения единицы массовой доли примесей и последующего вычисления содержания основного компонента с расширенной неопределенностью $0,0010 \% \leq U \leq 0,010 \%$ могут использоваться масс-спектрометрия; атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия, спектрофотометрия, методы плавления для определения газообразующих элементов, нейтронно-активационный анализ, ионная хроматография, ион-селективный анализ и др.

Определены критерии выбора и подготовки чистых веществ для использования в различных метрологических работах, которые заключаются в том, что необходимо минимизировать вклад в расширенную неопределенность измерений массовой доли основного компонента от возможного загрязнения поверхности материала посторонними примесями. Таким образом, необходимо выбирать или изготавливать компактные образцы с минимальным отношением площади поверхности к объему (монолит в виде слитков, кусочков и т.п.), а перед измерениями проводить очистку поверхности химическими и/или механическими способами.

Описан алгоритм расчета неопределенности от неоднородности массовой доли основного компонента по результатам измерений примесей, который заключается в том, что на первом этапе проводится оценка неопределенности от неоднородности не менее $2/3$ от

суммарной массовой доли обнаруженных примесей в соответствии с ISO Guide 35, на втором этапе оценивается неопределенность от неоднородности для суммы индивидуальных исследованных обнаруженных примесей, а на третьем этапе вычисляется неопределенность для массовой доли основного компонента с учетом массовой доли исследуемых обнаруженных примесей к сумме массовых долей обнаруженных и необнаруженных примесей.

Оценка стандартной неопределенности от неоднородности проведена по формуле

$$u_h = \left(\sum_{i=1}^n x_i / \sum_{i=1}^d x_i \right) \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^d \max(S_{ei}; S_{hi})^2}, \quad (3)$$

где d – количество обнаруженных примесей, по которым произведен расчет неоднородности ($i = 1 \dots d$);

S_{ei} – стандартное отклонение однородности по сумме квадратов отклонений от средних значений для каждой пробы;

S_{hi} – стандартное отклонение однородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего среднего.

Однородность примесного состава меди высокой чистоты приведена графически на рисунке 5, где видно, что материал является достаточно однородным по отдельным примесям, а основной вклад как и в оценку неопределенности от неоднородности, так и в расширенную неопределенность массовой доли основного компонента вносят примеси серебра (13 млн^{-1}), железа ($7,3 \text{ млн}^{-1}$) и свинца ($5,4 \text{ млн}^{-1}$).

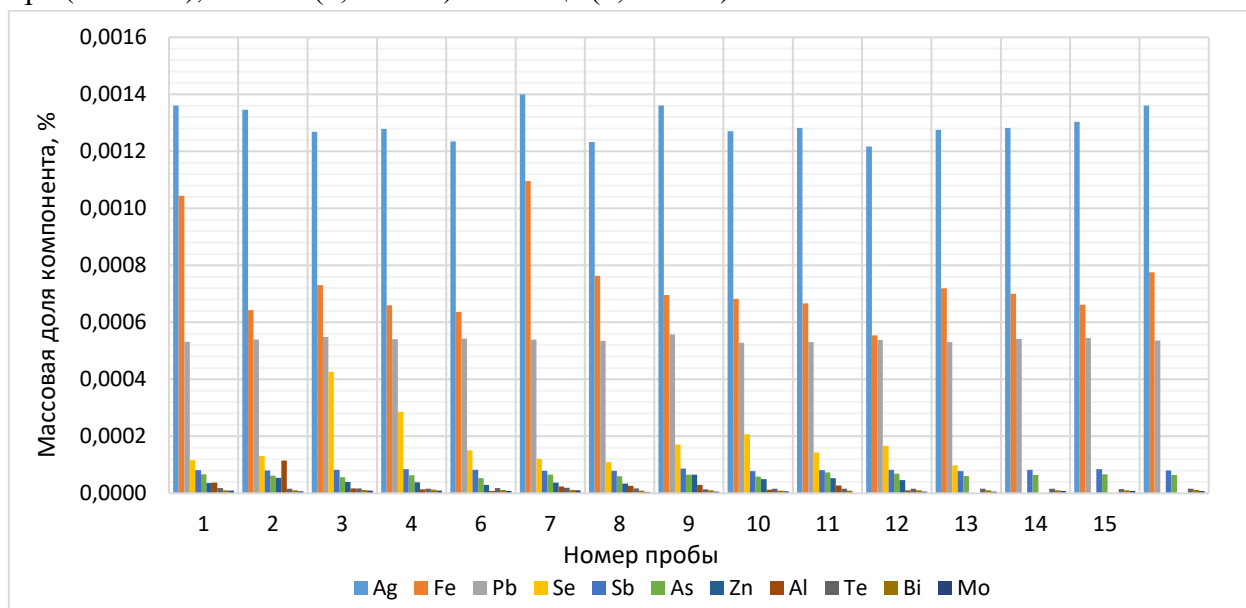


Рисунок 5 – Результаты измерений массовой доли обнаруженных примесей в различных пробах для оценки однородности примесного состава меди высокой чистоты

Обобщенные результаты исследований по разработке эталонов сравнения представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики разработанных эталонов сравнения

Элемент	w , %	Сумма x_i , %	Сумма y_j , %	u_h , %	U ($k=2$, $P=0,95$), %
V	99,9377	0,0554	0,0138	0,0016	0,0084

Элемент	w, %	Сумма x_i , %	Сумма y_j , %	u_h , %	U (k=2, P=0,95), %
Cr	99,9875	0,0040	0,0171	0,0008	0,0076
Mn	99,7686	0,2274	0,0081	0,0208	0,0422
Fe	99,9636	0,0358	0,0013	0,0045	0,0094
Co	99,9823	0,0154	0,0047	0,0013	0,0033
Ni	99,9779	0,0191	0,0061	0,0017	0,0061
Cu	99,9919	0,0068	0,0025	0,0002	0,0016
Zn	99,9921	0,0070	0,0017	0,0003	0,0013
Cd	99,9956	0,0001	0,0087	0,0001	0,0053

В четвертой главе описан метод характеристики стандартных образцов растворов элементов на основе компаративных измерений относительных сигналов компонента и внутреннего стандарта с применением разработанных эталонов сравнения. Уточнена модель компаративных измерений путем экспериментальной оценки коэффициента, учитывающего отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений. Применение этого метода позволило однозначно установить прослеживаемость и повысить точность характеристики стандартных образцов в (2-5) раз относительно существующих отечественных аналогов. Повышение точности связано как с применением растворов эталонов сравнения, так и с высокой прецизионностью компаративных измерений. Ниже приведено уравнение измерений массовой доли компонента (w_2) в материале стандартного образца моноэлементного раствора и уравнение для оценки массовой доли компонента (w_1) в растворе эталона сравнения:

$$w_2 = w_1 \cdot \frac{m_{Sample.1}}{m_{Sample.2}} \cdot \frac{m_{IntSt.2}}{m_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{Analyte.2}}{I_{Analyte.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.1}}{I_{IntSt.2}} \cdot K, \quad (4)$$

$$w_1 = K_{stab} \cdot K_{homo} \cdot K_{evap} \cdot \left(w_{blank} + \frac{m_n \cdot w \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} - 1 \right)}{m_r \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_n} - 1 \right)} \right), \quad (5)$$

где $m_{Sample.1}$ – масса раствора эталона сравнения, г;
 $m_{Sample.2}$ – масса раствора стандартного образца, г;
 $m_{IntSt.1}$ – масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, г;
 $m_{IntSt.2}$ – масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца, г;
 $I_{Analyte.1}$ – интенсивность эмиссии компонента в растворе эталона сравнения, мВ·нм;
 $I_{Analyte.2}$ – интенсивность эмиссии компонента в растворе стандартного образца, мВ·нм;
 $I_{IntSt.1}$ – интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, мВ·нм;
 $I_{IntSt.2}$ – интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, мВ·нм;
 K – эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений;
 K_{stab} , K_{homo} , K_{evap} – коэффициенты, связанные с временной стабильностью, с однородностью и с возможным испарением раствора эталона сравнения в процессе

приготовления соответственно (в расчетах принимаются равными 1, а их неопределенности устанавливаются экспериментально);

w_{blank} – массовая доля компонента в бланке, %;

m_n – масса навески эталона сравнения, г;

m_r – масса раствора эталона сравнения, г;

w – массовая доля основного компонента в исходном материале, %;

ρ_a, ρ_r, ρ_n – плотности воздуха, раствора и эталона сравнения соответственно, кг/м³.

Бюджеты неопределенностей массовой доли компонента (w_2) в материале стандартного образца моноэлементного раствора и массовой доли компонента (w_1) в растворе эталона сравнения приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Бюджет неопределенности измерений массовой доли меди в материале стандартного образца с учетом корреляций между величинами интенсивности эмиссии аналита Cu (327 нм) и внутреннего стандарта Mn (257 нм)

Источник		Значение	u	Ед. вел-ны	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в растворе эталона сравнения	w_1	999,95	0,24	млн ⁻¹	0,984	$5,6 \cdot 10^{-2}$	26,6
Масса раствора эталона сравнения	$m_{Sample.1}$	2,50443	0,0002	г	392,7	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,95
масса раствора стандартного образца	$m_{Sample.2}$	2,50264	0,0002	г	-393,0	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,95
Масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt.1}$	21,386	0,0002	г	-45,99	$8,5 \cdot 10^{-5}$	0,04
Масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$m_{IntSt.2}$	20,771	0,0002	г	47,35	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,04
Интенсивность эмиссии компонента в растворе эталона сравнения	$I_{Analyte.1}$	1 676 733	437	мВ·нм	$-6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	31,3
Интенсивность эмиссии компонента в растворе стандартного образца	$I_{Analyte.2}$	1 696 505	426	мВ·нм	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	29,1
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.1}$	1 692 712	348	мВ·нм	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	19,5
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.2}$	1 692 323	464	мВ·нм	$-6 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	34,7
Эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений	K	1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	1	983,6	$2,4 \cdot 10^{-3}$	4,62
Повторяемость	w_2	983,60	0,10	млн ⁻¹	1	$9,7 \cdot 10^{-3}$	4,62
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$r(I_{Analyte.1}; I_{IntSt.1})$	0,998	$1,5 \cdot 10^5$	1	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-5,2 \cdot 10^{-2}$	-24,7
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$r(I_{Analyte.2}; I_{IntSt.2})$	0,999	$2,0 \cdot 10^5$	1	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-6,6 \cdot 10^{-2}$	-31,7

Источник		Значение	u	Ед. вел-ны	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Стандартная неопределенность типа А	u_A	0,3627		млн ⁻¹			
Стандартная неопределенность типа В	u_B	0,2658		млн ⁻¹			
Суммарная стандартная неопределенность от характеристики	u_{char}	0,45		млн ⁻¹			
Расширенная неопределенность (k=2, P=0,95)	$U(w_2)$	0,90		млн ⁻¹			

Таблица 3 – Бюджет неопределенности массовой доли компонента в растворе эталона сравнения меди высокой чистоты

Источник		Значение	u	Единица величины	c	$u \cdot c$	$u \cdot c, \%$
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в исходном материале	w	999,940	0,060	‰	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	12,7
Масса навески	m_n	1,0019	0,0002	г	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	42,1
Масса раствора	m_r	1000,901	0,002	г	$-1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,3
Плотность воздуха	ρ_a	1,1336	0,0079	кг/м ³	$-8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	1,5
Плотность исходного материала	ρ_n	8920	500	кг/м ³	$-1,4 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	1,5
Плотность раствора	ρ_r	1017	5	кг/м ³	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	1,2
Массовая доля компонента в бланке	w_0	0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	10,5
Возможная неоднородность раствора	K_{homo}	1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,1
Стабильность раствора	K_{stab}	1	$3,3 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$3,3 \cdot 10^{-5}$	7,0
Возможное испарение раствора	K_{evap}	1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	‰	1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	21,1
Массовая доля в растворе	w_1	0,99995		‰			
Суммарная стандартная неопределенность	$u_c(w_1)$	0,00024		‰			
Расширенная неопределенность (k=2, P=0,95)	$U(w_1)$	0,00048		‰			

Так же приведены результаты исследований стабильности стандартных образцов растворов элементов, как в нормальных условиях хранения, так и в условиях изохронного старения (рисунок б).

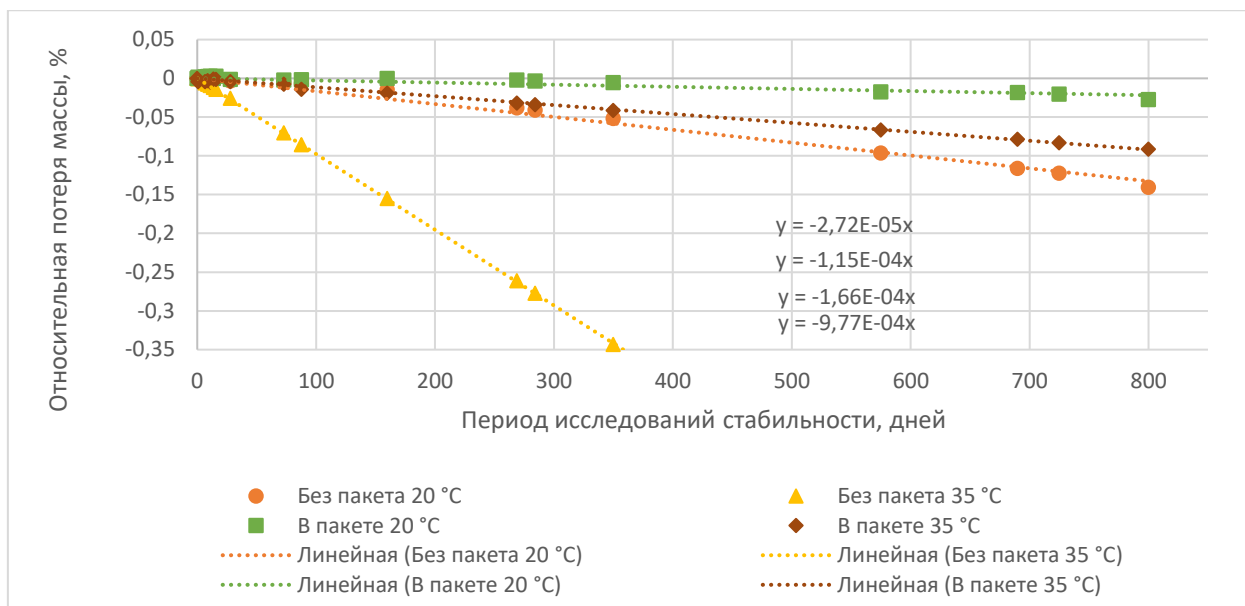


Рисунок 6 – Оценка стабильности растворов в банках Nalgine вместимостью 125 см³

Эксперимент по оценке стабильности был построен таким образом, что часть образцов хранилась в условиях искусственного старения, а другая в нормальных условиях. Использовались растворы V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Cd в фоне различных кислот (HNO₃ – 5 %; HNO₃ – 10 %; HCl – 3 %; HCl – 7 %; 1HNO₃:2HCl – 5 %). Путем обработки результатов методом наименьших квадратов удалось установить коэффициент скорости транспирации, который обычно составляет от 2 до 4, т.е. согласно правила Вант-Гоффа скорость реакции возрастает в (2-4) раза с увеличением температуры на каждые 10 °C. Основываясь на наклоне кривых в различных условиях, удалось установить, что коэффициент равен 3,2. Исходя из этого был установлен предел транспирации, при котором справедлива установленная оценка неопределенности от нестабильности. Этот предел применяется при экспрессном контроле нестабильности следующих партий путем искусственного старения при температуре 60 °C в течение 5 дней. При этом относительная потеря массы стандартного образца не должна быть более 0,1 %.

Учитывая, что относительная расширенная неопределенность массовой доли основного компонента в растворе эталона сравнения не хуже 0,05 %, относительная расширенная неопределенность массовой доли этого компонента в СО будет порядка (0,1-0,5) % в зависимости от его стабильности или назначенного срока годности. В таблице 2 представлен типичный бюджет неопределенности аттестованного значения стандартного образца, который показывает, что источники неопределенности убывают в ряду: относительная интенсивность эмиссии компонента и внутреннего стандарта > массовая доля компонента в растворе > гравиметрическая процедура приготовления растворов.

На этой основе разработаны стандартные образцы девяти моноэлементных растворов, типы которых утверждены с относительной расширенной неопределенностью не более 0,5 % для аттестованного значения массовой доли и не более 0,7 % для аттестованного значения массовой концентрации. Метрологические характеристики первых партий этих стандартных образцов с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм³ представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Метрологические характеристики разработанных стандартных образцов

Элемент	№ ГСО	Массовая доля, млн ⁻¹	$U_{rel} (k=2, P=0,95), \%$	Массовая концентрация, мг/дм ³	$U_{rel} (k=2, P=0,95), \%$
V	11235-2018	984,3	0,36	1000,0	0,54
Cr	10946-2017	984,0	0,23	1000,1	0,36
Mn	10954-2017	983,7	0,23	999,8	0,36
Fe	10938-2017	983,9	0,23	1000,1	0,36
Co	10950-2017	983,7	0,24	1000,2	0,36
Ni	11247-2018	987,9	0,38	999,7	0,52
Cu	10942-2017	983,6	0,22	1000,1	0,44
Zn	11243-2018	989,9	0,39	1 000,7	0,54
Cd	11255-2018	984,5	0,33	1 000,0	0,49

Так же был разработан мультиэлементный стандартный образец на основе смешения моноэлементных. Для оценки неопределенности от приготовления смеси предложен подход, основанный на применении средневзвешенных оценок, где содержание компонента в смеси определяется по формулам:

$$\bar{x}_i = \sum_{j=1}^N w_j \cdot x_{ij}, \quad (6)$$

$$w_j = m_j / \sum_{j=1}^N m_j, \quad (7)$$

где \bar{x}_i – средневзвешенная оценка содержания i -го компонента в смеси;
 x_{ij} – содержание i -го компонента в j -ой составляющей смеси;
 w_j – весовые коэффициенты;
 m_j – масса j -ой составляющей смеси.

Продемонстрировано, что в рамках методологии GUM квадрат суммарной стандартной неопределенности выходной величины x_j можно представить для произвольного количества компонентов в общем виде

$$u_{\bar{x}_i}^2 = \sum_{j=1}^N \left[m_j^2 \cdot u_{x_{ij}}^2 + (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \cdot u_{m_j}^2 \right] / \left(\sum_{j=1}^N m_j \right)^2, \quad (8)$$

где $u_{x_{ij}}$ – стандартная неопределенность содержания i -го компонента в j -ой составляющей смеси;
 u_{m_j} – стандартная неопределенность измерений массы j -ой составляющей смеси.

Оценки содержания компонентов, полученные по процедуре приготовления, подтверждены измерениями этих величин методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) (рисунок 7).

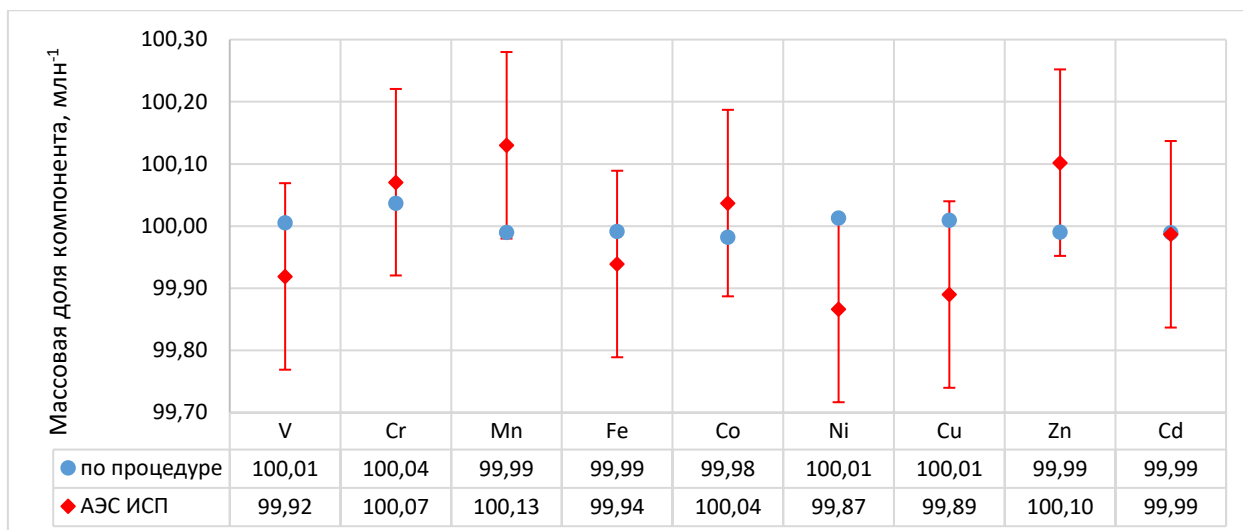


Рисунок 7 – Результаты сравнения оценок массовой доли компонентов в мультиэлементном стандартном образце, полученные по процедуре приготовления и методом АЭС ИСП на ГВЭТ 196-1 ($k=1$)

В пятой главе представлены сведения об опробовании результатов, полученных в настоящей работе при участии в международных сличениях. В сводном виде результаты представлены на рисунке 8, где видно, что все результаты находятся в пределах $-1 \leq \delta \leq 1$, значение которого определяется по формуле

$$\delta = \frac{|x_i - x_{ref.i}|}{\sqrt{U^2(x_i) + U^2(x_{ref.i})}} \quad (9)$$

где x_i – результат УНИИМ;
 $x_{ref.i}$ – опорное значение по результатам сличений;
 $U^2(x_i)$ – квадрат расширенной неопределенности величины x_i ;
 $U^2(x_{ref.i})$ – квадрат расширенной неопределенности величины $x_{ref.i}$.

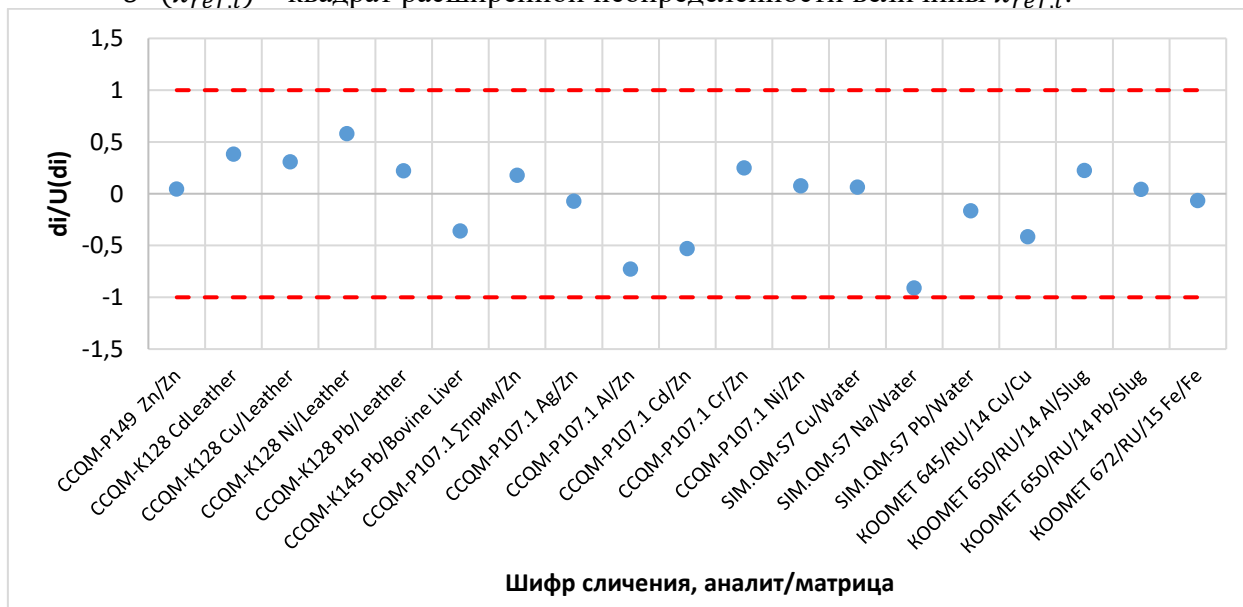


Рисунок 8 – Результаты международных сличений

Результаты международных сличений подтверждают адекватность выбранных алгоритмов для оценки массовой доли основного компонента косвенным способом и связанной с ней расширенной неопределенности, а применение стандартных образцов растворов элементов при участии в этих сличениях показало, что эти образцы охарактеризованы

достоверно. Кроме того, предварительные результаты сличений в области растворов химических элементов (ССQM-K143 Сравнение калибровочных растворов меди, приготовленных НМИ) демонстрируют справедливость экспериментально-расчетной процедуры по гравиметрическому приготовлению растворов эталонов сравнения по уравнению (5) для их использования при передаче единицы величины стандартным образцам растворов химических элементов.

ВЫВОДЫ

1. Метрологические характеристики эталонов сравнения установлены в соответствии с Руководством по выражению неопределенности измерений на основе косвенного подхода по схеме «100 % минус сумма примесей» с общим количеством учтенных примесей для каждого эталона сравнения 91 шт. В расчет приняты как содержания обнаруженных примесей, так и пределов обнаружения необнаруженных, полученные на ГЭТ 176. При этом разработан и опробован способ оценки неопределенности от неоднородности массовой доли основного компонента для чистых веществ на основе анализа примесного состава. Таким образом, впервые разработаны эталоны сравнения в виде чистых металлов: V $w=(99,9377\pm 0,0084)$ %, Cr $w=(99,9875\pm 0,0076)$ %, Mn $w=(99,7686\pm 0,0422)$ %, Fe $w=(99,9636\pm 0,0094)$ %, Co $w=(99,9823\pm 0,0033)$ %, Ni $w=(99,9779\pm 0,0061)$ %, Cu $w=(99,9919\pm 0,0016)$ %, Zn $w=(99,9921\pm 0,0013)$ %, Cd $w=(99,9956\pm 0,0053)$ %, метрологические характеристики которых установлены с наивысшей точностью.

2. Подходы, связанные с оценкой метрологических характеристик эталонов сравнения в виде чистых неорганических веществ, унифицированы и внедрены путем утверждения документа МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах». Разработано «Положение о Базе данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ», в котором установлены общие требования к эталонам сравнения, к их разработке, назначению и применению.

3. На порядок повышена точность измерений на ГВЭТ 196-1 при характеристике стандартных образцов растворов элементов за счет применения для калибровки растворов эталонов сравнения в виде чистых веществ и реализации метода компаративных измерений с внутренним стандартом. Проведена оценка вкладов от различных источников неопределенности, и показано, что источники неопределенности убывают в ряду: относительная интенсивность эмиссии компонента и внутреннего стандарта $>$ массовая доля компонента в растворе для калибровки $>$ гравиметрическая процедура приготовления растворов.

4. Впервые разработаны утвержденного типа стандартные образцы моноэлементных растворов (9 шт.) с характеристиками точности на уровне $U_{(k=2, P=0.95)}=(0,2-0,4)$ %, что в (2-5) раз точнее многих имеющихся аналогов. Предложен способ контроля основного источника неопределенности при выпуске стандартных образцов одноэлементных и многоэлементных растворов элементов, связанный с их нестабильностью. Способ заключается в экспрессном контроле в течение 96 часов испарения кислотного раствора из пластиковых банок при температуре 60 °С (потеря массы раствора не должна превышать 0,1 %). На основе этих разработок создан стандартный образец мультиэлементного раствора (9 элементов) с характеристиками точности на уровне $U_{(k=2, P=0.95)}=(0,3-0,7)$ %, предназначенный для калибровки аналитической аппаратуры одновременно по нескольким элементам.

5. Принято участие в восьми международных сличениях по измерению содержания как основного, так и примесных компонентов с применением разработанных эталонов сравнения и стандартных образцов. Результаты этих сличений подтверждают адекватность применяемого косвенного подхода для оценки чистоты по схеме «100 % минус сумма примесей» и оценки связанной с ним неопределенности в соответствии с Руководством по выражению неопределенности измерений и корректность установления метрологических характеристик стандартных образцов растворов химических элементов путем компаративных измерений относительных сигналов компонента и внутреннего стандарта с применением растворов эталонов сравнения.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в научных изданиях, рекомендованных ВАК

1. Горбунова Е.М., Горяева Л.И., Медведевских С.В., Мигаль П.В., Панева В.И., Собина Е.П., Степанов А.С., Табатчикова Т.Н., Шишова И.В. Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах. // Измерительная техника. 2013. №7. С. 11-13.

2. Мигаль П.В., Горбунова Е.М., Собина Е.П., Табатчикова Т.Н. Разработка и испытания стандартного образца массовой доли никеля (II) в растворе // Стандартные образцы. 2013. №3. С.39-44.

3. Медведевских С.В., Собина Е.П., Мигаль П.В., Горяева Л.И., Горбунова Е.М., Табатчикова Т.Н., Собина А.В., Фирсанов В.А., Медведевских М.Ю., Крашенинина М.П. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений. // Стандартные образцы. 2014. №3. С.58-67.

4. Мигаль П.В., Медведевских С.В., Фирсанов В.А. Способ оценки неопределенности аттестованного значения многокомпонентного стандартного образца // Стандартные образцы, 2019. № 1. С.5-13.

5. Конопелько Л.А., Мигаль П.В., Собина Е.П. Разработка эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты // Стандартные образцы. 2019. № 2. С.15-24.

Другие публикации

6. МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах».

7. Мигаль П.В., Собина Е.П., Табатчикова Т.Н. Разработка эталона сравнения цинка высокой чистоты. // Альманах современной метрологии. 2018. №14. С. 81-86.

8. Migal P.V., Medvedevskikh S.V., Firsanov V.A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material // Reference materials in measurement and technology. Springer, 2019. (одобрена к публикации)

9. Горбунова Е.М., Мигаль П.В. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для элементного анализа твердых отходов промышленного производства при создании государственного вторичного эталона. / Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. г. Краснодар. 23-29 сентября 2012 г. С.44.

10. Мигаль П.В., Горбунова Е.М. Воспроизведение массовой доли металлов в типичных матрицах твердых отходов промышленного производства методом АЭС ИСП. Оценка неопределенности полученных значений. / Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений. Аттестация программного обеспечения, используемого в метрологии (Международный научно-технический семинар). г. Санкт-Петербург. 5-7 июня 2012г. С.124-125.

11. Горбунова Е.М., Мигаль П.В., Собина Е.П. Разработка государственного вторичного эталона массовой доли металлов в твердых веществах и материалах на основе атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. / Международная научно-практическая конференция. Измерения: состояние, перспективы развития. г. Челябинск. 25-27 сентября 2012. С.75-76.

12. Горбунова Е.М., Мигаль П.В., Собина Е.П. Разработка государственного вторичного эталона массовой доли металлов в твердых веществах и материалах на основе

атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. / Измерения. Качество. Безопасность. ФГУП «УНИИМ». 2012 г. С.30.

13. Горбунова Е.М., Мигаль П.В., Собина Е.П. Разработка стандартного образца массовой доли металлов в шлаке медеплавильного производства с применением ГВЭТ 196-1-2012. / 1-ая международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», г. Екатеринбург, 10-14 сентября 2013 г. Часть I, С. 158-161.

14. Мигаль П.В., Горбунова Е.М., Собина Е.П. Разработка и испытания высокочистых стандартных образцов растворов ионов свинца и никеля. / 1-ая международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», г. Екатеринбург, 10-14 сентября 2013 г. Часть II, С. 21-27.

15. Горбунова Е.М., Мигаль П.В., Собина Е.П. Конвертерный шлак медеплавильного производства: микроволновая пробоподготовка и определение химического элементного состава методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. / Второй съезд аналитиков России, г. Москва, 23-27 сентября 2013 г., С. 116.

16. Мигаль П.В., Собина Е.П., Горбунова Е.М., Табатчикова Т.Н. Испытания стандартных образцов растворов металлов / IV Международная конференция «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь, 20-24 октября 2014 г., С. 198.

17. Мигаль П.В., Собина Е.П., Табатчикова Т.Н. Разработка эталона сравнения цинка высокой чистоты / II Международная научно-техническая конференция «Метрология физико-химических измерений», г. Менделеево, 20-21 сентября 2017 г.

18. Мигаль П.В., Медведевских С.В., Фирсанов В.А. Оценка неопределенности аттестованного значения многокомпонентного стандартного образца, полученного характеризацией по способу приготовления // Сборник трудов III Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург, 11-14 сентября 2018.

19. Мигаль П.В., Медведевских С.В., Фирсанов В.А. О разработке стандартного образца мультиэлементного раствора / III Международная научно-техническая конференция «Метрология физико-химических измерений», г. Менделеево, 9-11 октября 2018 г.

20. Мигаль П.В. Оценка метрологических характеристик эталонов сравнения в виде высокочистых веществ / Международная научно-техническая конференция «Метрология 2019», Минск, Республика Беларусь, 27-28 марта 2019 г.