

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б.Н. ЕЛЬЦИНА»

На правах рукописи

СОБИНА Алена Вячеславовна

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

05.11.15 - Метрология и метрологическое обеспечение

диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –  
доктор химических наук, профессор  
Ребрин Олег Иринархович

Екатеринбург

2014

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Литературный обзор.....	9
1.1 Кулонометрическое титрование как первичный метод измерений состава веществ.....	9
1.2 Деятельность Уральского научно-исследовательского института метрологии в области кулонометрического титрования .....	15
1.3 Анализ характеристик зарубежных кулонометрических установок.....	18
Глава 2. Создание эталона.....	31
2.1 Разработка кулонометрической ячейки .....	31
2.2 Выбор средств измерений для включения в состав разрабатываемого эталона.....	35
2.3 Разработка и создание блока задания, поддержания и измерения генераторного тока.....	37
2.4 Разработка и создание блока регистрации индикаторного сигнала.....	40
2.5 Разработка программы сбора данных и обработки результатов измерения с построением кривых титрования и нахождением конечной точки.....	42
2.6 Схема и внешний вид созданного эталона .....	50
2.7 Стандартные образцы состава чистых химических веществ как часть эталона.....	51
2.8 Методики воспроизведения единиц величин на эталоне.....	58
2.9 Выводы по главе 2.....	63
Глава 3. Исследование метрологических характеристик эталона.....	65
3.1 Оценивание результатов измерений в терминах неопределенности .....	65
3.2 Оценивание неопределенности результатов измерений с применением эталона .....	66
3.3 Исследование метрологических характеристик эталона .....	83
3.3 Передача размера единиц от эталона .....	89
3.4 Выводы по главе 3.....	92
Глава 4. Результаты международных сличений разработанного эталона .....	93
Глава 5. Создание стандартных образцов состава с применением разработанного эталона .....	103
5.1 Общие положения .....	103
5.2 Создание стандартных образцов состава этилендиаминтетрауксусной кислоты, раствора хлороводородной (соляной) кислоты и хлорида калия с применением эталона.....	103
5.3 Выводы по главе 5.....	130
Выводы.....	132
Список основных сокращений и условных обозначений .....	134
Список использованных источников .....	135
Приложение А Параметры методик измерений с применением эталона.....	147

## Введение

### Актуальность работы

Рост требований к достоверности информации о химическом составе стимулирует развитие эталонной базы в области аналитических измерений, которая вплоть до конца 2000-х годов носила фрагментарный характер. В 2009 г. пять метрологических институтов: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, УНИИМ, ВНИИФТРИ, ВНИИОФИ, ВНИИМС – показали необходимость унификации методологических подходов к построению системы воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав жидких и твёрдых веществ и материалов, и на целесообразность опережающего нормативного закрепления общей структуры системы и, в особенности, ее верхних звеньев в связи с участием государственных научных метрологических институтов России в реализации «Соглашения о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами». В результате подкомитетом 5 «Эталоны и поверочные схемы в области измерений физико-химического состава и свойств веществ» Технического комитета по стандартизации ТК-206 «Эталоны и поверочные схемы» был разработан национальный стандарт ГОСТ Р 8.735.0-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах. Основные положения», устанавливающий структуру комплекса государственных первичных эталонов (ГПЭ) единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах и основные параметры системы передачи единиц от комплекса ГПЭ рабочим средствам измерений. Комплекс включает в себя пять государственных первичных эталонов, основанных на различных физико-химических принципах: кулонометрии, гравиметрии, атомной абсорбции, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии [1]. В этом ряду кулонометрия занимает особое место, так как является абсолютным методом, имеющим высокие точностные характеристики, и рекомендована в качестве прямого первичного метода Консультативным комитетом по количеству вещества – метрология в химии Международного бюро мер и весов (МБМВ) [2].

Со второй половины XX века и по настоящее время метод кулонометрического титрования (разновидность кулонометрии) во всем мире применяется для разработки стандартных образцов состава чистых химических веществ, которые являются верхним звеном в иерархии стандартных образцов и обеспечивают прямую прослеживаемость результатов измерений содержания компонентов<sup>1</sup> к единицам системы СИ. Национальные эталоны и высокоточные уста-

---

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

новки, основанные на методе кулонометрического титрования, успешно используют в Германии, Словакии, США, Японии, Корее, Китае, России и других странах.

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

**Цель работы:** разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования для обеспечения единства аналитических измерений и повышения их точности.

**Основные задачи исследования:**

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

- разработка эталонов сравнения - стандартных образцов состава чистых химических веществ, метрологические характеристики которых установлены методом кулонометрического титрования с применением разработанного ГПЭ.

#### Научная новизна

- Проведена оценка вкладов от различных источников неопределенности воспроизведения единиц массовой доли и массовой концентрации компонента с помощью ГПЭ и показано, что наибольший вклад вносят следующие источники: повторяемость, плотность раствора (для жидких проб), масса навески, напряжение генераторного тока при основном генерировании, сопротивление катушки, молярная масса, диффузия, содержание в электролите  $\text{CO}_2$  для кислотно-основных реакций или  $\text{O}_2$  для окислительно-восстановительных реакций.
- Уточнена математическая модель процесса измерений содержания компонента методом кулонометрического титрования путем учета влияния химических факторов, на основе которой оценена неопределенность измерений содержания основного компонента в жидких и твердых веществах и материалах методом кулонометрического титрования.
- Разработана кулонометрическая ячейка новой конструкции с меньшим объемом рабочей, промежуточной и вспомогательной камер, с возможностью продувки их аргоном и вытеснения электролита из промежуточной камеры в рабочую, с использованием барботера в виде стеклянной трубки с крупнопористой фриттой на конце, что позволило увеличить чувствительность индикаторной системы, и как следствие, уменьшить в 1,5-2 раза неопределенность измерений, связанную с фиксацией конечной точки титрования.
- Проведена оптимизация режимов титрования для повышения точности измерений количества электричества в процедурах предварительного, основного и заключительного титрований. Для исключения аддитивных смещений, связанных с несовпадением конечной точки титрования с точкой эквивалентности, включены процедуры предварительного и заключительного титрований.
- Конкретизированы средства и порядок передачи единиц от ГПЭ на основе кулонометрического титрования в соответствии с обобщенной государственной поверочной схемой по ГОСТ Р 8.735.0-2011 [1]. Работа завершилась национальным стандартом ГОСТ 8.735.1-2011 [4], который вошёл в комплекс стандартов, распространяющихся на государственную поверочную схему для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах.
- Для передачи единиц от ГПЭ разработаны эталоны сравнения в виде новых стандартных образцов утвержденных типов (СО) состава этилендиаминтетрауксусной кислоты и хлорида калия с аттестованными значениями массовой доли основного компонента и СО состава рас-

твора соляной кислоты с аттестованным значением молярной концентрации, имеющие наивысшие метрологические характеристики в России.

#### **Практическая значимость**

- Разработан государственный первичный эталон на основе метода кулонометрического титрования, обеспечивающий повышение точности воспроизведения содержания основного компонента в 1,5-3 раза по сравнению с существовавшей установкой высшей точности УВТ 14-А-81.
- Предложенная математическая модель процесса измерений методом кулонометрического титрования используется при оценивании неопределенности воспроизведения содержания компонента в жидких и твердых веществах и материалах с применением ГПЭ.
- Созданный государственный первичный эталон в совокупности со стандартными образцами и разработанной новой поверочной схемой обеспечивает прослеживаемость измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах к единицам системы СИ, что отвечает международным требованиям к сертификатам калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами, для их признания другими странами.
- Полученные метрологические характеристики разработанного эталона и аттестованных с его применением стандартных образцов позволяют создать базу метрологического обеспечения выпуска химических реактивов и веществ особой чистоты с погрешностью установления массовой доли основного компонента от 0,05 % до 0,5 % (в настоящее время погрешность составляет от 0,1 % до 1,0 %).
- Проведенные международные сличения по измерению содержания бифталата калия, хлороводородной (соляной) кислоты и дихромата калия под эгидой МБМВ позволили ФГУП «УНИИМ» получить признание своих измерительных и калибровочных возможностей на международном уровне.

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

- Кулонометрическая ячейка новой конструкции с меньшим объемом рабочей, промежуточной и вспомогательной камер, с возможностью продувки их аргоном и вытеснения электролита из промежуточной камеры в рабочую, с использованием барботера в виде стеклянной трубки с крупнопористой фриттой на конце, позволяет увеличить чувствительность индикаторной системы, и как следствие, уменьшить в 1,5-2 раза неопределенность измерений, связанную с нахождением конечной точки титрования.
- Математическая модель процесса измерений содержания компонента методом кулонометрического титрования, дополнительно учитывающая влияние химических факторов (диффузия ионов, содержание  $\text{CO}_2$  или  $\text{O}_2$  в электролите), позволяет адекватно оценивать неопределенность измерений методом кулонометрического титрования с применением ГПЭ.

- Метрологические характеристики (МХ) разработанного ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования по точности в 1,5-3 раза превышают МХ УВТ 14-А-81, что подтверждено результатами международных сличений по измерению содержания бифталата калия, хлороводородной кислоты и дихромата калия под эгидой МБМВ.
- С применением ГПЭ на основе кулонометрического титрования разработаны новые эталоны сравнения - стандартные образцы состава чистых веществ, имеющие метрологическую прослеживаемость и наивысшие МХ в России (границы погрешности аттестованных значений СО составляют от  $\pm 0,02$  до  $\pm 0,05$  %).

#### **Внедрение результатов работы**

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

#### **Апробация работы**

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

### **Публикации**

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

### **Личный вклад автора**

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

### **Структура и объем диссертации**

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



## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Кулонометрическое титрование как первичный метод измерений состава веществ

Согласно определению Консультативного комитета по количеству вещества – Метрология в химии Международного бюро мер и весов (МБМВ), первичный метод измерения - метод, имеющий наивысшие метрологические свойства, модель (математическое уравнение) и реализация которого полностью описаны и поняты в терминах единиц системы СИ. Использование первичного прямого метода дает значение неизвестной величины без ссылки на эталон этой величины. Использование первичного относительного метода дает значение отношения двух значений одной величины без ссылки на эталон этой величины [2]. В соответствии с этим определением, абсолютным методом, не требующим градуировки, может считаться только прямой первичный метод; первичный относительный метод для получения результата измерений требует реперной точки, в качестве которой в количественном химическом анализе выступает стандартный образец состава.

Консультативный комитет по количеству вещества – Метрология в химии к первичным методам относит гравиметрию, кулонометрию, криоскопию, титриметрию, масс-спектрометрию с изотопным разбавлением [2]. Из перечисленных методов прямыми первичными методами являются гравиметрия, кулонометрия и криоскопия, первичными относительными методами - титриметрия и масс-спектрометрия с изотопным разбавлением.

Среди прямых первичных методов измерений химического состава веществ кулонометрия заслуживает особого внимания как высокоточный метод, поддающийся автоматизации.

Кулонометрия объединяет методы анализа, основанные на измерении количества электричества, израсходованного в ходе электродной реакции [5]. Основой метода кулонометрического анализа является объединенный закон Фарадея, открытый им в 1834 г., который устанавливает связь между массой  $m$  (г) электропревращенного (окисленного или восстановленного) вещества и количеством израсходованного при этом электричества  $Q$  (Кл).

$$m = \frac{Q \cdot M}{n \cdot F}, \quad (1.1)$$

где  $M$  – молярная масса выделенного вещества, г/моль;

$n$  – число электронов, принимающих участие в реакции;

$F$  – константа Фарадея, Кл/моль.

Из этого закона вытекает, что для электрохимического превращения одного грамм-эквивалента вещества всегда требуется одно и то же количество электричества (постоянная Фарадея).

Кулонометрические методы могут быть прямыми, если определяемое вещество электролитически окисляется или восстанавливается на электроде, и косвенными, если на рабочем электроде генерируется какой-либо промежуточный компонент, количественно реагирующий с определяемым веществом [5]. Для определения вещества методом прямой кулонометрии используют только электрохимическую реакцию; процесс определения методом косвенной кулонометрии складывается как из электрохимической, так и химической реакции. В первом случае обычно контролируют потенциал рабочего электрода, во втором - силу тока, проходящего через электролитическую ячейку. По этому принципу кулонометрические методы анализа разделяют на две большие группы: кулонометрия при постоянном потенциале (потенциостатическая кулонометрия) и кулонометрия при контролируемой силе тока (амперостатическая (гальваностатическая) кулонометрия), последний метод более известен как кулонометрическое титрование.

Как было сказано выше, процесс кулонометрического титрования состоит из электрохимической реакции генерирования титранта и химической реакции взаимодействия титранта с определяемым веществом. Основным требованием к химической реакции является быстрота и стехиометричность ее протекания, а также высокая константа равновесия. Необходимым условием использования в кулонометрическом анализе электрохимической реакции является то, чтобы все расходуемое количество электричества затрачивалось на превращение лишь одного определяемого вещества, то есть выход по току ( $\eta$ ) должен быть 100 %. Выход по току может снижаться, так как на рабочем электроде помимо основной реакции (с силой тока  $I_1$ ) могут протекать побочные, например, электролиз растворителя (с силой тока  $I_2$ ), окисление или восстановление посторонних ионов и примесей в растворе (с силой тока  $I_3$ ):

$$\eta = \frac{I}{I_1 + I_2 + I_3} . \quad (1.2)$$

На практике выход по току ( $\eta$ ) находят из графика зависимости потенциала рабочего электрода  $E_{p.э.}$  от плотности тока в растворе в отсутствии ( $I_{\phi}$ ) и в присутствии ( $I_{общ}$ ) вспомогательного реагента, из которого генерируется титрант. По поляризационным кривым находят значения  $I_{\phi}$  и  $I_{общ}$  при одном и том же значении  $E_{p.э.}$  и вычисляют выход по току (в %) по формуле

$$\eta = [(I_{общ} - I_{\phi}) / I_{общ}] \cdot 100 \quad (1.3)$$

Меняя концентрацию вспомогательного реагента и состав фонового раствора, pH среды, температуру раствора и материал электрода, получают серии зависимостей выхода по току от  $I_{общ}$  в виде графиков, которые позволяют найти оптимальные условия обеспечения 100 %-ного выхода по току [6].

Оптимальную концентрацию электролитов выбирают на основе анализа вольт-амперных кривых, полученных в растворах фоновых электролитов различной концентрации. В общем

случае растворы фоновых электролитов не должны быть разбавленными, чтобы раствор имел высокую ионную силу. Достаточно большие концентрации электролитов позволяют не учитывать диффузионную часть двойного электрического слоя. Большая концентрация вспомогательного реагента в рабочей камере кулонометрической ячейки обеспечивает высокое, максимально близкое к 100 % значение выхода по току и служит своего рода кулонометрическим буфером, препятствующим сдвигу потенциала рабочего электрода  $E_{p,э}$  до значений, при которых возможны побочные электрохимические реакции [6]. Для приготовления всех растворов, используемых в кулонометрическом анализе, применяют только высокочистые реактивы, поэтому вопрос их экономного использования является актуальным.

Влияние побочных реакций на выход по току может быть заметно уменьшено, если в фоновом растворе с вспомогательным реагентом отсутствуют примеси и генерацию титранта проводят в атмосфере инертного газа [6].

Следует отметить важность чистоты материала рабочего электрода, поскольку примеси металлов могут растворяться и оказывать отрицательное влияние на погрешность измерения. Рабочие электроды обычно изготавливают из платины, золота, серебра, их сплавов, а также ртути и амальгам. Рабочие электроды для кулонометрического титрования могут быть изготовлены также из стеклоуглерода, углеситалла и других материалов [6-9]. По сравнению со ртутным и платиновым электродами электроды из стеклоуглерода сохраняют работоспособность в различных электролитах и расплавах [6]. Для генерации титранта применяют также электроды из активных металлов, способных к анодному растворению. Металл, используемый в качестве активного электрода для генерации титранта, должен иметь высокую чистоту и коррозионную устойчивость по отношению к фоновым растворам. При выборе активного электрода для электрогенерации титранта исходят из диаграммы Пурбе, которая определяет возможность электропревращения металла при различных значениях pH раствора и показывает перенапряжение водорода. С учетом данных, полученных из диаграммы Пурбе, регистрируют кривые «сила тока — потенциал» и по данным кулонометрического титрования стандартных количеств определяемого вещества находят оптимальные условия электрорастворения металлического электрода. При получении титрантов из амальгам необходимо с целью выбора оптимальных условий генерации изучить поляризационные кривые ртути и амальгамы с разным содержанием в них металла в различных фоновых растворах и в оптимальных условиях генерации оценить выход по току титранта в течение регистрируемого промежутка времени и при разных плотностях тока. Неоднородность распределения плотности тока на поверхности электрода вызывает появление побочных реакций и снижает эффективность использования всей площади рабочего электрода. На распределение и стабильность потенциала рабочего электрода  $E_{p,э}$  оказывает влияние расположение электролитических мостиков, используемых при отсутствии в электрохимической

ячейке диафрагм из ионообменных мембран [6]. В качестве вспомогательных электродов используются электроды практически из тех же материалов, что и рабочие.

Форму электрода обычно выбирают, учитывая геометрические размеры соответствующей камеры кулонометрической ячейки и расположение находящихся в ней других элементов (например, промежуточной камеры в рабочей, защитного экрана, устройства для ввода пробы и т.д.). Правильный выбор формы, геометрии и расположения в электрохимической ячейке вспомогательного электрода способствует равномерному распределению потенциала и тока на поверхности рабочего электрода [6].

Одним из основных требований к кулонометрической ячейке является тщательное разделение анодного и катодного пространств для предотвращения взаимного смешения компонентов электролита, определяемого вещества и продуктов электролиза из пространств рабочего и вспомогательного электродов, в том числе за счет диффузии и электромиграции. При этом необходимо обеспечить электролитическую проводимость между электродными пространствами и чрезмерно не повышать электрическое сопротивление ячейки.

При 100 %-ном выходе по току и при большой константе равновесия проводимой химической реакции точность кулонометрического титрования будет зависеть от точности измерения количества электричества, а также от способа обнаружения конечной точки титрования (КТТ). В принципе все методы, применяемые для определения момента завершения химической реакции в титриметрии, могут быть использованы в кулонометрическом титровании. Наиболее широкое развитие получили потенциометрия и амперометрия в различных вариантах, а также спектрофотометрия. В общем случае выбор метода индикации конечной точки титрования должен быть основан на таких критериях, как допустимая погрешность анализа, экспрессность, степень завершенности химической реакции, диапазон определяемых концентраций и др. Следует отметить, что как при потенциометрическом, так и амперометрическом титровании форма кривых титрования будет несколько отличаться от таковых, полученных при классической титриметрии. Это связано с тем, что в анализируемом растворе с самого начала титрования присутствует большой избыток вспомогательного реагента [6].

В настоящее время круг задач, решаемых методом кулонометрического титрования, очень широк. Опубликовано большое число статей, посвященных применению этого метода для анализа самых разнообразных объектов: полупроводниковых материалов [10], реактивов [11-15], природных и сточных вод [16-19], руд, сталей, чугунов, латуней [20-23], благородных металлов [24-27], радиоактивных элементов [28-30], органических соединений [31-36], лекарств [37-40], биологических материалов и растительного сырья [41-46]. Применение неводных и смешанных растворителей, не устойчивых в обычных условиях титрантов, титрантов, генерируемых из амальгамы и электродов второго рода, металлоактивных электродов значительно

расширило возможности метода кулонометрического титрования [47-52]. В настоящее время с использованием метода кулонометрического титрования определяют более 65 элементов и их соединений.

Кулонометрия является абсолютным методом, ее применяют не только для определения массы вещества, участвующего электрохимической и химической реакции, но и для решения других задач, например, для исследования стехиометрии, кинетики реакций, протекающих в жидкой, твердой, газовой фазах, идентификации образующихся при этом продуктов, а также для изучения состава малорастворимых, комплексных соединений, разделения металлов и, наконец, в фазовом анализе [9, 53-55]. Особо важным является использование этого метода в различных отраслях промышленности, например, в металлургии для изучения коррозии металлов [6] и подготовки поверхностей различных изделий к нанесению гальванических покрытий [56], в производстве полимерных изделий для определения содержания мономеров на различных стадиях технологического процесса и в готовых полимерных материалах [57-58].

Кулонометрические методы имеют ряд преимуществ перед другими методами анализа: исключение стандартных растворов и возможность анализа без предварительной градуировки прибора по стандартным образцам с известным содержанием определяемого компонента, высокая точность результатов измерений, легкость автоматизации, надежное определение чрезвычайно малых концентраций, возможность использования неустойчивых реагентов [5-8].

Исторически метод кулонометрического титрования привлекал внимание химиков всего мира тем, что, основываясь на фундаментальном физическом законе Фарадея, дает возможность посредством точных математических уравнений с использованием физических констант (в данном случае константы Фарадея) установить взаимосвязь единиц величин (масса, сила тока, время) с составом веществ. Так в 1953 году на конференции Международного союза чистой и прикладной химии (ИЮПАК) Тутунджич [59] предложил использовать единицу электрического заряда – кулон - в качестве основного “химического стандарта” вместо многочисленных химических “стандартных веществ”, используемых в титриметрии. Кулон можно считать наиболее фундаментальной основой для создания эталона, так как он может быть выражен через ампер, а также через основные единицы массы и времени – килограмм и секунду. К тому же, число электронов, равное числу атомов в 12 г углерода-12, точно соответствует числу Авогадро, а число кулонов, равное 1 молю электронов, - это электрохимический эквивалент константы Фарадея. На практике константу Фарадея обычно измеряют как количество электричества, израсходованное на выделение 1 моля серебра [60].

Большое значение имели работы Тейлора и Смита [61], Тейлора и Мариненко [62-64], проведенные в 1955-1967 гг., по исследованию метрологических характеристик метода кулонометрического титрования и возможности использования его для определения массовой доли

основного вещества в стандартных образцах. Полученные результаты показали, что КТ кислот, калия фталевокислого, калия двухромовокислого, натрия углекислого и галогенидов можно выполнять с погрешностью, меньшей погрешности самых точных классических химических методов анализа.

Следует отметить работы Купера и Квила [65, 66], Экфельда и Шеффера [67] по оценке влияния различных факторов на погрешность результата измерения, а именно конструкции ячейки, точности взвешивания, способа введения пробы, а также величин используемых констант (постоянной Фарадея, величин атомных масс исследуемого вещества).

После дополнительных исследований в 1974 году комитет ИЮПАК по электроаналитической химии предложил использовать константу Фарадея в качестве эталона для химических методов анализа по следующим причинам: метод кулонометрического титрования позволяет получить очень точные и воспроизводимые результаты; метод КТ позволяет проводить анализы, которые не могут быть проведены другими методами; константа Фарадея является более эффективным эталоном, чем ранее используемая для этих целей атомная масса серебра; метод КТ настолько рационализирован, что стало возможным прогнозировать условия, обеспечивающие прохождение реакции при максимальном выходе по току. Однако константа Фарадея не была принята в качестве международного эталона, так как гравиметрические методы анализа позволяют получить результат анализа из измерений массы навески и осадка и выразить их через основную единицу системы СИ – килограмм [60].

Несмотря на это, работы по утверждению константы Фарадея в качестве международного эталона продолжались. Так, в 1977 году исследователями Яшимори и Танака [68] был проанализирован стандартный образец (СО) калия фталевокислого, аттестованный национальным бюро стандартов (НБС, США) в 1959 году методом кулонометрического титрования, а также еще в 2 разных лабораториях США Экфельдом и Шеффером [67] в 1965 году, Ноком и Дейлом [69] в 1969 году. Результаты измерений массовой доли основного вещества, полученные разными исследователями, очень хорошо согласовывались (максимальное расхождение составило 0,011 %). По заключению авторов работы, полученные данные свидетельствуют об измерении массовой доли основного вещества с наивысшей точностью в аналитической химии (с относительным средним квадратическим отклонением 0,002 % - 0,003 %).

Таким образом, в 70 – 80-х гг. XX века сложились предпосылки для использования метода кулонометрического титрования для аттестации первичных, высокоточных стандартных образцов состава чистых химических веществ, предназначенных для применения в качестве исходных веществ в титриметрии [70-74]. С этого момента по настоящее время высокоточные установки и национальные эталоны, основанные на методе кулонометрического титрования,

были разработаны в США, Германии, Словакии, России, Японии, Китае, Южной Корее, Украине, а в последние годы в Мексике и Бразилии [74-82].

Метод кулонометрического титрования является оптимальным методом для создания на его основе первичного эталона единиц величин, характеризующих содержание компонента в жидких и твердых веществах и материалах в диапазоне массовых долей от 99 до 100 %: для многих неорганических и органических веществ, диссоциирующих на ионы, он является высокоточным, доступным в реализации, поддающимся автоматизации и удобным с метрологической точки зрения, так как не требует градуировки.

## 1.2 Деятельность Уральского научно-исследовательского института метрологии в области кулонометрического титрования

В период с 1976 по 1981 годы в Свердловском филиале ВНИИМ (в настоящее время ФГУП «УНИИМ») была создана и аттестована «Установка высшей точности для воспроизведения массовой доли основного вещества в стандартных образцах химических веществ методом кулонометрического титрования УВТ 14-А-81», которая возглавляла государственную поверочную схему для средств измерений массовой доли компонентов в веществах и материалах, регламентированную МИ 2639-2001 [3].

На УВТ 14-А-81 аттестовано шесть типов государственных стандартных образцов (далее СО) состава чистых химических веществ 1-го разряда, предназначенных для воспроизведения и передачи размера единицы массовой доли основного вещества от УВТ стандартным образцам более низкого разряда и химическим реактивам, используемым в количественном химическом анализе. При разработке данных СО была проведена большая работа по анализу потребностей предприятий различных отраслей промышленности в стандартных образцах состава химических веществ, проанализирована номенклатура СО, выпускаемых за рубежом с применением метода кулонометрического титрования. Задача метрологического обеспечения измерений состава веществ для всех типов химических реакций, используемых в титриметрии, была решена с использованием минимального набора СО состава 1-го разряда. Перечень СО состава 1-го разряда с указанием их метрологических характеристик приведен в таблице 1.1 [60]. Стандартные образцы состава чистых химических веществ 1-го разряда, метрологические характеристики которых установлены методом кулонометрического титрования, в соответствии с терминологией КККВ могут быть отнесены к первичным СО.

Таблица 1.1 – Стандартные образцы состава химических веществ 1-го разряда, метрологические характеристики которых установлены на УВТ 14-А-81

Наименование СО состава 1-го разряда	Номер СО	Аттестованное значение массовой доли основного вещества, %	Относительная погрешность аттестации СО (при P=0,95), %, не более	Область применения в титриметрии
СО состава калия фталевокислого	ГСО 2216-81	99,90 – 100,00	0,03	Ацидиметрия
СО состава натрия углекислого	ГСО 4086-87	99,95 – 100,00	0,03	Алкалиметрия
СО состава калия двуххромовокислого	ГСО 2215-81	99,95 – 100,00	0,03	Оксидиметрия
СО состава натрия щавелевокислого	ГСО 3219-85	99,95 – 100,00	0,03	Редуктометрия
СО состава трилона Б	ГСО 2960-84	99,70 – 100,00	0,03	Комплексонометрия
СО состава натрия хлористого	ГСО 4391-88	99,90 – 100,00	0,03	Седиметрия

Материал указанных типов СО состава 1-го разряда может быть достаточно легко получен высокой степени чистоты и характеризуется высокой стабильностью во времени. Данные СО состава 1-го разряда охватывают все типы химических реакций, реализуемых в титриметрии: кислотно-основные реакции, реакции окисления - восстановления, комплексообразования, осаждения [60]. Порядок применения государственных стандартных образцов состава чистых химических веществ 1-го разряда регламентирован в ГОСТ 8.600-2003 «ГСИ. Методики выполнения измерений массовой доли основного вещества реактивов и особо чистых веществ титриметрическими методами. Общие требования» [83]. Разработаны необходимые нормативные документы на методы передачи единицы массовой доли основного вещества стандартным образцам состава химических веществ 2-го разряда [84-89].

В 2004 г. ФГУП «УНИИМ» принимал участие в международном ключевом сличении ССQM-K34 «Количественное определение бифталата калия», проводимом Консультативным Комитетом по количеству вещества – Метрология в химии МБМВ. В сличении принимали участие семь метрологических институтов следующих стран: Германия (BAM), Словакия (SMU), США (NIST), Китай (NIM), Япония (AIST), Корея (KRISS) и Россия (UNIIM), координатором сличений выступал Словацкий метрологический институт (SMU). Образцом являлся промышленный реактив бифталата калия квалификации «хч», измеряемой величиной – количество вещества ионов водорода, отнесенное к массе пробы бифталата калия (моль/кг). Образец был подготовлен координатором сличения, исследован на однородность и разослан всем участни-



кам для проведения измерений. В приглашении к участию в сличении были заявлены требования к точности измерений - расширенная неопределенность не должна превышать 0,05 %.

Результат измерений содержания ионов водорода,  $\omega$ , в образце бифталата калия, полученный на УВТ 14-А-81, составил  $\omega=4,894584$  моль/кг с расширенной неопределенностью,  $U$ , при коэффициенте охвата  $k=2$  и числе измерений  $n=6$   $U=0,001515$  моль/кг (массовая доля основного вещества  $A=99,958$  %,  $U(k=2, n=6) = 0,031$  %). За опорное значение содержания кислоты в пробе бифталата калия в сличении ССQM-K34 было принято следующее значение:  $\omega=4,89270$  моль/кг,  $U(k=2, n=6) = 0,00033$  моль/кг ( $A=99,919$  %,  $U(k=2, n=6) = 0,007$  %). Графически результаты сличения ССQM-K34 2004 года представлены на рисунке 1.1. [90]

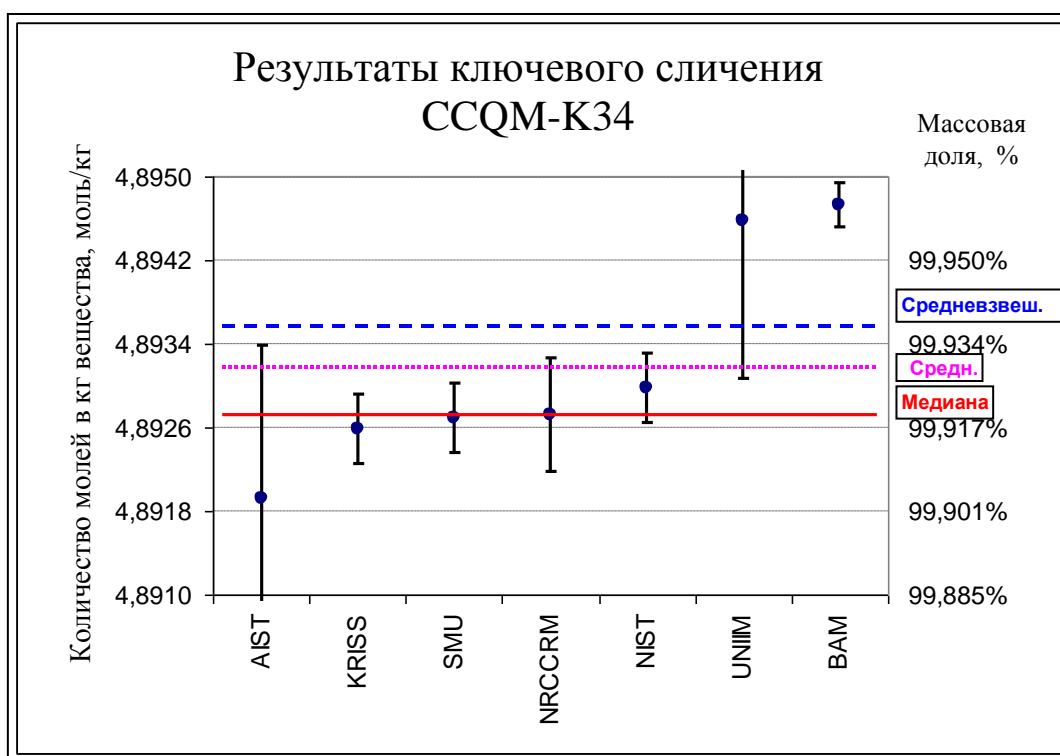


Рис. 1.1 Результаты международного ключевого сличения ССQM-K34 «Количественное определение бифталата калия» (отрезки соответствуют заявленным участниками значениям расширенной неопределенности результата измерений ( $k=2$ ))

В соответствии с правилами международного «Соглашения о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами» (Mutual Recognition Agreement - MRA) [91], результаты международных ключевых сличений являются одним из обязательных условий подтверждения измерительных возможностей метрологического института и используемой измерительной установки (эталоны), при этом заявляемые значения расширенной неопределенности установки не могут быть меньше соответствующих значений, продемонстрированных ею в ключевых сличениях (также необходимо, чтобы результат измерения на установке (эталоны) согласовывался с приня-

тым опорным значением ключевого сличения). В этой связи отчеты о проведении ключевых сличений являются ценным источником информации, так как позволяют сопоставить реальные метрологические характеристики (МХ) аналогичных установок разных стран при измерении одного и того же объекта, а не сравнивать МХ, заявляемые на сайтах и в рекламных проспектах, которые обычно приводят в виде диапазона.

По итогам сличения 2004 года нами был проведен детальный анализ отчетов стран-участниц и обобщена информация о метрологических характеристиках установок, действующих в разных странах, их приборном составе и конструкции кулонометрических ячеек, а также основных составляющих неопределенности, вносящих наибольший вклад в суммарную стандартную неопределенность. Результаты проведенного анализа приведены в разделе 1.3.

### 1.3 Анализ характеристик зарубежных кулонометрических установок

#### 1.3.1 Сравнительный анализ метрологических характеристик УВТ 14-А-81 и зарубежных кулонометрических установок

Метрологические характеристики аналогичных измерительных установок удобно сравнивать по результатам измерений одной и той же величины в одном и том же объекте. В таблице 1.2 приведены метрологические характеристики кулонометрических установок разных стран, выраженные в виде значений характеристик неопределенности при измерении количества вещества бифталата калия, приведенного к массе пробы, по данным международного ключевого сличения ССQM-К34 «Количественное определение бифталата калия» [90].

Таблица 1.2 Метрологические характеристики кулонометрических установок разных стран по результатам международных ключевых сличений ССQM-К34 «Количественное определение бифталата калия» (2004 год)

Результат и неопределённость измерений массовой доли бифталата калия	Россия (УНИИМ, УВТ 14-А-81)	Словакия (SMU)	США (NIST)	КОРЕЯ (KRISS)	Китай (NRC CRM)	Япония (AIST)
Результат измерений массовой доли бифталата калия, %	99,958	99,919	99,9250	99,917	99,920	99,904
Стандартная неопределенность типа А, %	0,009	0,001	0,0015	0,0007	0,002	-
Стандартная неопределенность типа В, %	0,013	0,003	0,0032	0,0033	0,005	-
Суммарная стандартная неопределенность, %	0,015	0,003	0,0035	0,0034	0,006	0,015
Расширенная неопределенность, %	0,031	0,007	0,0069	0,0066	0,011	0,030

По данным таблицы 1.2 можно сделать следующие выводы:

- наибольшее значение стандартной неопределенности типа А, характеризующей случайный разброс результатов, показано УНИИМ - 0,009 %, наименьшее значение показано KRISS (Корея) – 0,0007 %;

- наибольшее значение стандартной неопределенности типа В, обусловленной, в основном, погрешностью средств измерений, показано УНИИМ –0,013 %, наименьшее значение показано SMU (Словакия) – 0,003 %;

- наибольшее значение расширенной неопределенности показано УНИИМ – 0,031 %, что соответствует метрологическим характеристиками, установленным при аттестации установки УВТ 14-А-81 и занесенным в ее паспорт. Наименьшее значение расширенной неопределенности показано KRISS (Корея) – 0,0066 %.

Проведенный анализ измерительных возможностей кулонометрических установок шести стран показал, что УВТ 14-А-81 по своим метрологическим характеристикам уступает зарубежным аналогам как по значениям неопределенности типа А, характеризующей случайный разброс результатов измерений, так и по значениям неопределенности типа В, обусловленной в том числе неопределенностью используемых средств измерений.

### **1.3.2 Сравнительная характеристика кулонометрических ячеек УВТ 14-А-81 и зарубежных аналогов**

Кулонометрическая ячейка является важным элементом измерительной установки, реализующей метод кулонометрического титрования, так как должна обеспечивать эффективное разделение анодного и катодного пространства и быстрое протекание нужной химической реакции без побочных процессов как при генерировании титранта, так и при его взаимодействии с анализируемой пробой.

В процессе развития и становления кулонометрического титрования как аналитического метода наибольшую популярность получили два типа кулонометрических ячеек - горизонтального и вертикального типов [61, 73-74, 77-78, 91].

В ячейке горизонтального типа катодная и анодная камеры представляют собой химические стаканы равного объема, соединенные между собой трубкой с тремя перегородками из спеченного стекла, которые образуют две промежуточные камеры. Разделение катодной и анодной камер осуществлено за счет промежуточных камер и пробки из электропроводящего геля со стороны камеры, содержащей вспомогательный электрод (катод или анод в зависимости от генерируемого титранта), а также наличия системы опустошения/заполнения промежуточных камер с помощью давления инертного газа. Раствор в рабочей камере (то есть камере, содержащей рабочий электрод) перемешивается магнитной мешалкой. На рисунке 1.2 приведена схема кулонометрической ячейки горизонтального типа, используемой в кулонометрической установке Японии [74].

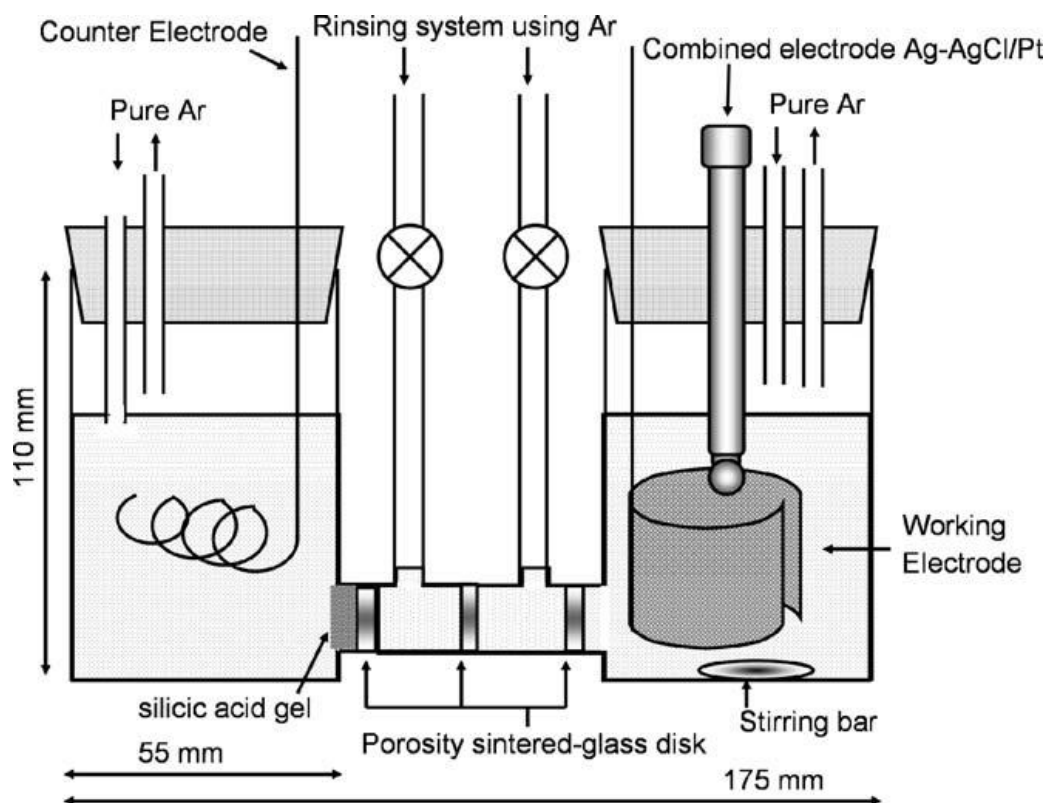


Рисунок 1.2 Схема кулометрической ячейки горизонтального типа, используемой в кулометрической установке Японии [74]

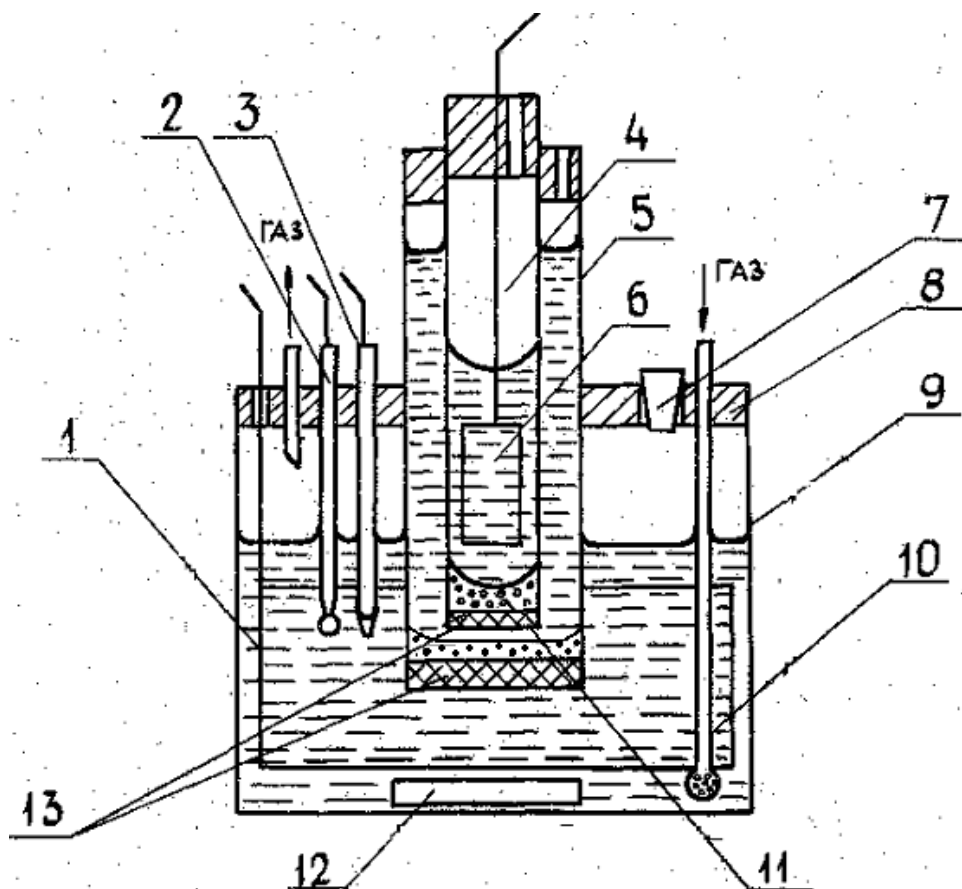


Рисунок 1.3 Схема кулометрической ячейки вертикального типа, используемой в куло-

нометрической установке УВТ 14-А-81 (Россия)

1 – генераторный электрод; 2 – индикаторный электрод; 3 – электрод сравнения; 4 – вспомогательная камера; 5 – промежуточная камера; 6 – вспомогательный электрод; 7 – отверстие для ввода пробы; 8 – крышка ячейки; 9 – корпус ячейки; 10 – барботер; 11 – гелевая пробка; 12 – магнитный стержень для перемешивания раствора; 13 – пористая перегородка.

В таблице 1.3 приведена сравнительная характеристика кулонометрических ячеек, используемых в установках разных стран.

Таблица 1.3 Характеристики кулонометрических ячеек некоторых стран

Страна (аббревиатура метрологического института)	Тип ячейки	Возможность опустошения/ заполнения промежуточ- ной камеры	Объем ячейки, см <sup>3</sup>
Германия (BAM)	вертикальная, 1 промежуточная камера	Да	180
Южная Корея (KRISSE)	горизонтальная, 2 промежуточных камеры	Да	~100
США (NIST)	горизонтальная, 2 промежуточных камеры	Да	~80
Япония (AIST)	горизонтальная, 2 промежуточных камеры	Да	120
Китай (NRCCRM)	горизонтальная, 2 промежуточных камеры	Да	180
Словакия (SMU)	вертикальная, 1 промежуточная камера *	Да	250
Россия (UNIIM)	вертикальная, 1 промежуточная камера	Нет	400
* - непрерывный поток раствора из промежуточной камеры в рабочую камеру во время основного титрования			

Анализ характеристик кулонометрических установок разных стран показал, что кулонометрическая ячейка, входящая в состав УВТ 14-А-81 имеет больший (в 2 раза) объем рабочей камеры, не имеет конструкционной возможности осуществлять промывание (заполнение/опустошение) промежуточной камеры давлением инертного газа и продувку аргоном вспомогательной и промежуточной камер.

### **1.3.3 Сравнительный анализ приборного состава кулонометрических установок разных стран и метрологических характеристик средств измерений**

Как уже было сказано выше, в настоящее время высокоточные кулонометрические установки функционируют в метрологических институтах десяти стран: США, Словакии, Германии, Японии, Китая, Южной Кореи, Украины, Мексики, Бразилии и России. При этом кулонометрические установки Словакии, Германии, Мексики и Бразилии практически полностью идентичны, так как приобретены комплектно у словацкой фирмы Applied Precision Ltd. Некоторые страны не публикуют детальную информацию о составе своих кулонометрических установок. С учетом вышесказанного был проведен сравнительный анализ приборного состава и метрологических характеристик основных средств измерений российской установки УВТ 14-А-81 и трех зарубежных кулонометрических установок - США, Словакии, Южной Кореи. Кулонометрические установки этих стран были созданы независимо друг от друга, они функционируют и подвергаются модернизации на протяжении нескольких десятилетий, информация о приборном составе кулонометрических установок этих стран наиболее подробно опубликована. При составлении обзора использовали данные статей, отчетов по международным сличениям и презентаций метрологических институтов на заседаниях рабочих групп по электрохимии и неорганическому анализу КККВ МБМВ. Результаты обзора приборного состава высокоточных кулонометрических установок выбранных стран приведены в таблице 1.4. Метрологические характеристики средств измерений, приведенные в таблице 1.4, не во всех случаях удобно сопоставить между собой, эта таблица была составлена, главным образом, для решения задачи выбора средств измерений для оснащения разрабатываемого на базе УВТ 14-А-81 государственного первичного эталона. Более наглядно соотношение метрологических характеристик средств измерений, входящих в состав УВТ и зарубежных кулонометрических установок, демонстрируют диаграммы, показывающие значения неопределенности  $u(x_i)$ , обусловленной вкладами неопределенности от использованных средств измерений при измерении массы, напряжения, сопротивления и времени по данным, представленным участниками сличения ССQM-К34 «Количественное определение бифталата калия» (рисунок 1.2 а, б, в, г).

**Таблица 1.4** Основные средства измерений, входящие в состав высокоточных кулонометрических установок России, США, Словакии, Южной Кореи

Вид средства измерений (СИ)	Россия		США		Словакия		Южная Корея	
	СИ	МХ	СИ	МХ	СИ	МХ	СИ	МХ
СИ массы	Микроаналитические весы ВЛР-20 г	Предел взвешивания – 20 г Цена деления шкалы (дискретность) – 0,1 мг; Погрешность измерения массы по шкале – $\pm 0,015$ мг; Допускаемая погрешность взвешивания до 5 г – 0,05 мг	Микроаналитические весы AT 20 Mettler Toledo	Предел взвешивания – 22 г, Дискретность – 0,002 мг; Повторяемость – 0,004 мг	Ультрамикровесы Sartorius S4	Предел взвешивания – 4020 мг, Дискретность – 0,1 мкг; Повторяемость – 0,2 мкг	Ультрамикровесы Mettler UMT2	Предел взвешивания – 2100 мг, Дискретность – 0,1 мкг, повторяемость - 0,25 мкг
Источник постоянного тока	Потенциостат П-5848	Диапазон постоянного тока $\pm 1000$ мА  Класс точности 0,5	Источник постоянного тока производства НИСТ(для титрования высоким током 100-200 мА)/ Программируемый источник тока Keithley 224 (для титрования малым током 1-10мА)	-  Диапазон - от 10 мкА до 100 мА, Дискретность от 5 нА до 50 мкА	Прецизионный источник тока (с функцией измерения времени) CS 8011A “Applied Precision”, Словакия	Диапазон: от 1 мкА до 500 мА Погрешность: 20 ppm + $1 \cdot 10^{-6}$ А	Источник тока производства KRISS (для титрования высоким током 100 мА)/ Источник-измеритель Keithley 2400 (для титрования малым током 1-10 мА)	-  Диапазон - от 10 пА до 10 А, разрешение от 10 пА до 1 мкВ

Вид средства измерений (СИ)	Россия		США		Словакия		Южная Корея	
	СИ	МХ	СИ	МХ	СИ	МХ	СИ	МХ
СИ напряжения	Компаратор напряжения Р 3003  Элемент нормальный насыщенный Х 480 (необходим для компарирования напряжения)	Диапазон измерений - от 10 нВ до 11 В, Класс точности 0,0005, Погрешность измерения напряжения – 0,01 %  Значение Э.Д.С. при температуре 20 0С, В, от 1,018540 до 1,018730; отклонение Э.Д.С. за 1 год, мкВ, не более ± 50.	Цифровой нановольтметр Keithley-182  Нормальный элемент Weston Cell Vox “Eppley Laboratories” (для калибровки нановольтметра)	Диапазон измерений – от 0,1 мкВ до 30 В, разрешение – от 1 нВ до 10 мкВ, погрешность при измерении напряжения 30 мВ – 0,78 мкВ, при измерении напряжения 1,5 В – 27 мкВ.	Цифровой вольтметр Solartron 7071 (Schlumberger) (частая калибровка не требуется)	Диапазон измерений – от 10 нВ до 1 кВ Разрешение – от 70 нВ, погрешность при измерении напряжения 30 мВ – 0,7 мкВ, при измерении напряжения 1,5 В – 3,1 мкВ.	Прецизионный цифровой вольтметр Keithley 2400  Нормальный элемент (voltage standard cell) Guildline 9152/4	Диапазон измерений – от 1 мкВ до 1100 В, разрешение – от 1 мкВ до 1 мВ, основная погрешность 0,012 % (погрешность при измерении напряжения 30 мВ – 3,6 мкВ, при измерении напряжения 1,5 мВ – 0,18 мВ).
Мера сопротивления	Катушка сопротивления Р 321	10 Ом, Класс точности 0,01, Погрешность $1,0 \cdot 10^{-3}$ Ом	Резистор 10 Ом (Leeds&Northrup) Катушка сопротивления 100 Ом NBS Погрешность $1,73 \cdot 10^{-5}$ Ом*	Катушка сопротивления 1 Ом (Metra)	Погрешность $5,20 \cdot 10^{-6}$ Ом*	Катушки сопротивления 10 Ом и 100 Ом производства KRISS	Погрешность $4,50 \cdot 10^{-5}$ Ом*	

*Примечание – в связи с отсутствием исходных данных о метрологических характеристиках СИ значения погрешности, отмеченные звездочкой, получены путем расчёта по формуле  $\Delta = \sqrt{3} \cdot u(x_i)$  с использованием значений стандартной неопределенности мер сопротивления, приведенных в отчетах ССQM-K34*



Вид средства измерений (СИ)	Россия		США		Словакия		Южная Корея	
	СИ	МХ	СИ	МХ	СИ	МХ	СИ	МХ
СИ времени	Частотомер электронно-счетный Ф 5041	От 0 до 10000000 мкс $\delta = \pm \left( \delta_0 + \frac{T_0 + 0,5 \text{ мкс}}{t} \right)$ , где $\delta_0$ - относительная погрешность источника опорной частоты, $T_0$ – период заполняющей частоты (метки времени), мкс, $t$ – измеряемый интервал времени, мкс.	Частотомер “Fluke/Philips 6662” GPS Receiver (Praecis)	Диапазон измерений от 10 Гц до 120 МГц, чувствительность 15 мВ, 8 разрядов	Прецизионный источник тока (с функцией измерения времени) CS 8011A “Applied Precision”, Словакия	Погрешность: 0,1 ppm + $1 \cdot 10^{-6}$ с	Универсальный частотомер HP 53131A	Диапазон измерений до 225 МГц, разрешение при измерении временных интервалов 500 пс, 10 разрядов
рН-метр/потенциометр (потенциометрическая индикация КТТ)	Иономер И-115	Диапазон измерений от -2,00 до 20,00 рН (рХ) Класс точности 0,5	рН-метр Orion SA 720	Диапазон измерений от – 2000 до + 2000 мВ, от -2,000 до 19,999 рН (рХ), погрешность 0,2 мВ, 0,002 рН(рХ)	Блок индикации производства “Applied Precision”, Словакия	Диапазон измерений от – 2 до 2 В, разрешение 0,01 мВ	Электрометр Keithley 6517	Диапазон измерений от 10 мкВ до 200 В, базовая погрешность 0,025 %
СИ постоянного тока (амперометрическая индикация КТТ)	вольтметр цифровой универсальный Щ 68003	Диапазон измерений от 10 мВ до 1000 В, от 1 мкА до 1000 мкА; от 1 кОм до 10 МОм. Класс точности 0,06	Потенциостат PAR 174A, Princeton		Блок индикации производства “Applied Precision”, Словакия (потенциостат в трехэлектродном исп.)	Диапазон потенциала от – 2 В до 2 В, максимальный ток $\pm 0,2$ мА, разрешение 50 ppm+0.2 нА	Электрометр Keithley 6517	Диапазон измерений от 20 пА до 20 мА, базовая погрешность 0,1 %

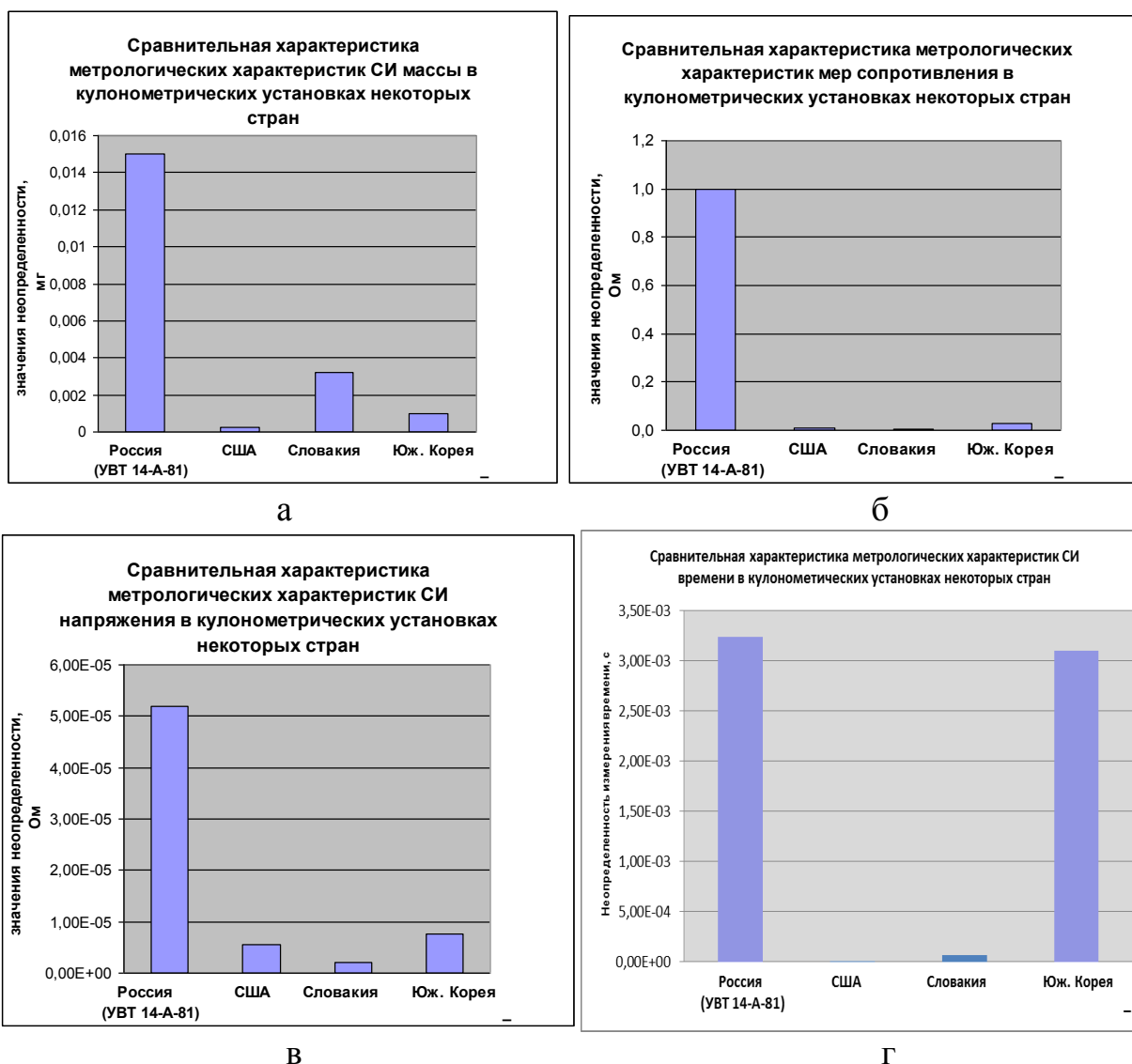


Рисунок 1.2 Сравнительная характеристика метрологических характеристик основных средств измерений, входящих в состав кулонометрических установок по данным сличения ССQM-K34 «Количественное определение бифталата калия»

По данным таблицы 1.4 и диаграмм (рисунок 1.2 а-г) видно, что УВТ 14-А-81 уступает по значениям характеристик погрешности основных средств измерений – СИ массы, сопротивления, напряжения и времени – аналогичным кулонометрическим установкам других стран.

Проведенный анализ метрологических характеристик зарубежных кулонометрических установок, конструкции кулонометрических ячеек, приборного состава и МХ средств измерений в составе установок показал, что УВТ 14-А-81 нуждается в коренной модернизации. К числу важнейших проблем воспроизведения массовой доли основного вещества в высокочистых химических веществах с помощью УВТ 14-А-81 следует отнести морально устаревшие средства измерений, входящие в состав УВТ, недостаточно высокую точность измерений, которая в 1,5-3 раза

уступает точности, достигаемой эталонами других стран, отсутствие автоматизации процесса измерений, а также недостаточное число выпускаемых типов стандартных образцов.

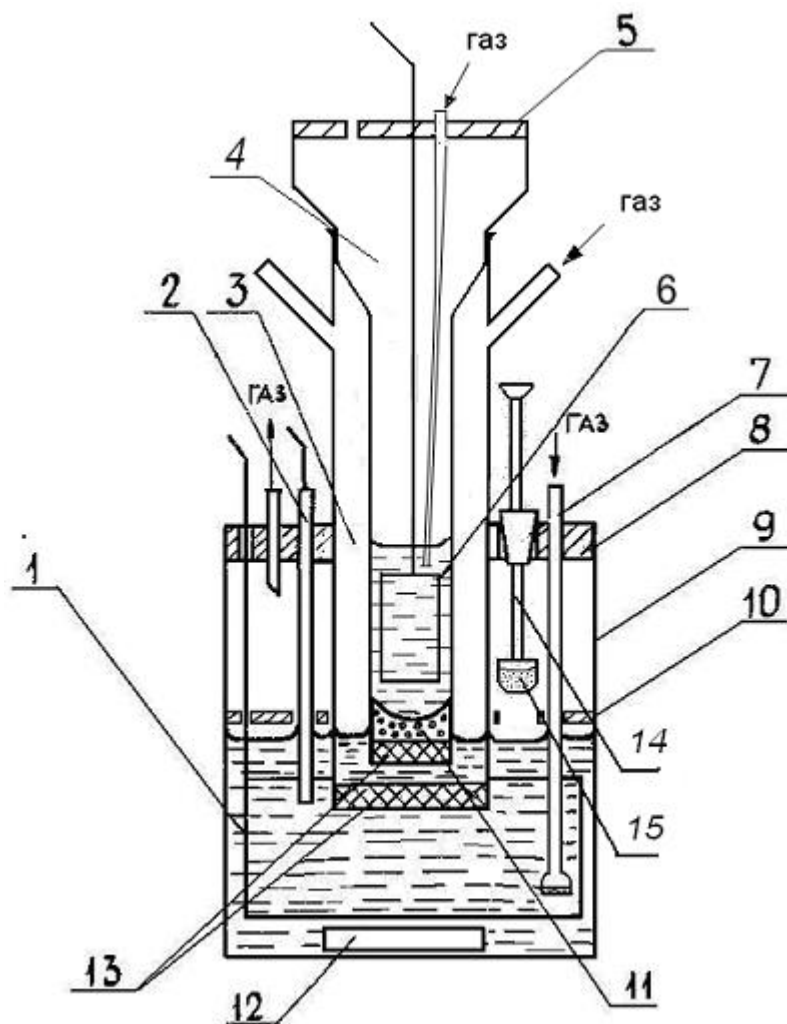
На основании выполненного литературного обзора сформулированы следующие задачи исследования:

- проанализировать возможности повышения точности методов и средств воспроизведения и передачи единиц массовой доли и массовой концентрации компонентов методом кулонометрического титрования. Осуществить выбор основных направлений совершенствования установки высшей точности с целью разработки государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования;
- разработать кулонометрическую ячейку, обеспечивающую наилучшие метрологические характеристики разрабатываемого эталона;
- выбрать оптимальные режимы воспроизведения единиц массовой доли и массовой концентрации основного компонента на ГПЭ;
- исследовать вклады от различных источников неопределенности измерений содержания компонента с применением ГПЭ и уточнить математическую модель измерений путем учета химических источников неопределенности измерений (содержания в электролите углекислого газа и кислорода, диффузии определяемых ионов в промежуточную и вспомогательную камеры ячейки);
- экспериментально подтвердить измерительные возможности ГПЭ путем участия в международных ключевых сличениях под эгидой МБМВ;
- выявить особенности передачи единиц массовой доли и массовой концентрации компонентов от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования;
- разработать эталоны сравнения – стандартные образцы состава чистых химических веществ – и установить их метрологические характеристики методом кулонометрического титрования с применением разработанного ГПЭ.

## Глава 2. Создание эталона

### 2.1 Разработка кулонометрической ячейки

На основе анализа электрохимических ячеек, входящих в состав установок кулонометрического титрования других стран (см. главу 1), были разработаны чертежи и изготовлена новая кулонометрическая (электрохимическая) ячейка (рис.2.1).



**Рис.2.1** Схема новой электрохимической ячейки, входящей в состав эталона: 1 - генераторный электрод; 2 - индикаторный электрод (комбинированный стеклянный электрод или платиновый двухконтактный игольчатый электрод); 3 - промежуточная камера; 4 - вспомогательная камера; 5 - крышка вспомогательной камеры; 6 - вспомогательный электрод; 7 - барботер; 8 - крышка ячейки; 9 - корпус ячейки; 10 - подвижный защитный экран; 11 - гелевая пробка; 12 - магнитный стержень, запаянный в тefлоновую капсулу; 13 - пористая перегородка; 14 - устройство для ввода проб; 15 - стаканчик с пробой.

Рабочая камера новой кулонометрической ячейки изготовлена из стекла из термо- и химически стойкого стекла вместимостью 400 см<sup>3</sup>. Промежуточная и вспомогательная камеры ячейки представляют собой расширяющиеся кверху трубки из стекла марки «пирекс» диаметром 30 мм и 20 мм соответственно с входными и выходными отверстиями для инертного газа (у вспомогательной камеры отверстия расположены в ее крышке). Камеры соединены между собой шлифом, дно обеих камер закрыто пористыми перегородками, изготовленными из спеченного измельченного пирекса, грубой (ПОР 500) и средней (ПОР 160) пористости соответственно (классификация по ГОСТ 25336-82 [92]). В крышке рабочей камеры предусмотрены отверстия для промежуточной

камеры, генераторного электрода, индикаторного электрода, устройства для ввода пробы, входное и выходное отверстия для инертного газа.

Инертный газ подается в рабочую камеру через барботер в виде стеклянной трубки с крупнопористой фриттой на конце, в промежуточную камеру – через стеклянную трубку и в вспомогательную камеру – через полиэтиленовый капилляр. В рабочей камере для улавливания брызг электролита, образующихся при пропуске через него инертного газа, предусмотрен защитный экран, представляющий собой диск из тефлона с отверстиями, повторяющими отверстия в крышке рабочей камеры.

В разработанной электрохимической ячейке все три камеры имеют меньший размер и вместимость по сравнению с ячейкой в составе УВТ, что позволило сократить объем заливаемого в них электролита в 1,5 - 2 раза. Уменьшение объема электролита рабочей камеры в 2 раза (200 см<sup>3</sup> вместо 400 см<sup>3</sup>) привело к повышению чувствительности системы индикации конечной точки титрования за счет увеличения концентрации иона, обуславливающего индикаторный сигнал. Это также позволило уменьшить суммарно содержания электроактивных примесей в фоновом электролите, могущих повлиять на результат измерений. Дополнительным преимуществом меньшей вместимости рабочей камеры является экономия электролита и реактивов на его приготовление.

Стандартную неопределенность типа В измерения КТТ оценивали по обработке кривых титрования, полученных на старой и новой ячейках. Для нахождения конечной точки титрования использовали уравнения (2.10) – (2.13). Наблюдаемый разброс между результатами измерений принят за стандартную неопределенность типа В измерения КТТ (таблица 2.1). Из анализа данных таблицы 2.1 видно, что стандартная неопределенность измерений КТТ с использованием новой кулонометрической уменьшилась более чем в 1,5 раза по сравнению с ячейкой, входящей в состав УВТ.

**Таблица 2.1** Рассчитанные значения стандартной неопределенности типа В измерения конечной точки титрования для различных типов реакций и кулонометрических ячеек

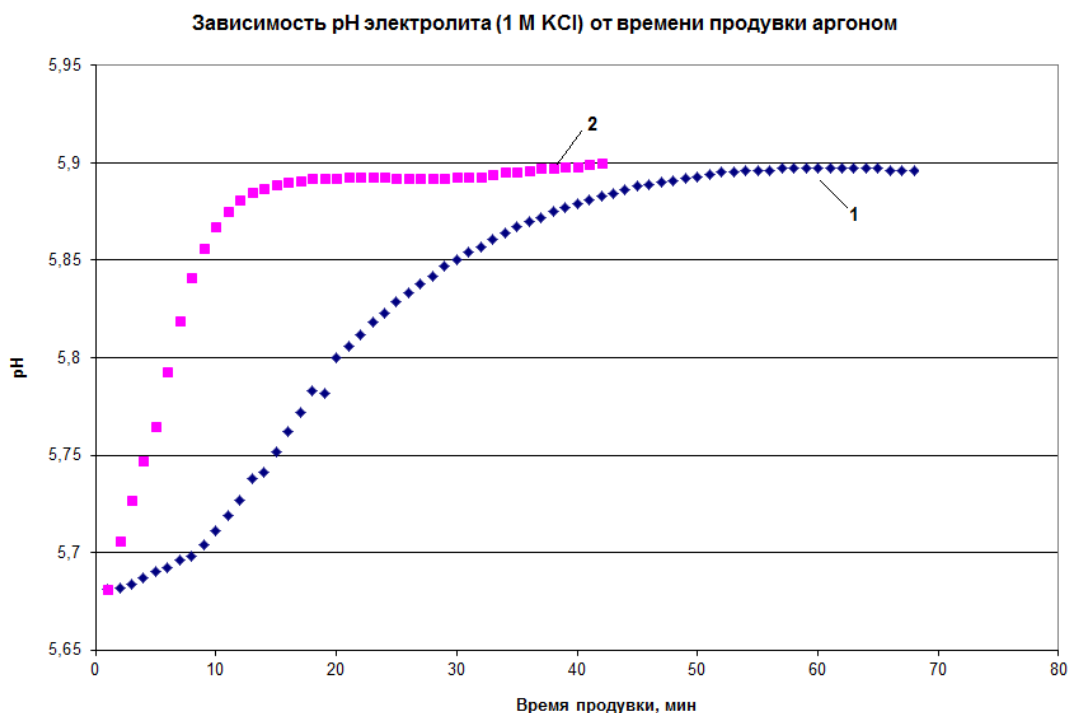
Вид титрования по типу реакции	Стандартная неопределенность типа В измерения КТТ, %	
	Кулонометрическая ячейка из состава УВТ	Новая кулонометрическая ячейка из состава эталона
Кислотно-основное (потенциометрический способ фиксации КТТ с помощью стеклянного комбинированного электрода)	0,0029	0,0013
Окислительно-восстановительное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

Одним из условий практической реализации метода кулонометрического титрования является максимально эффективное разделение анодного и катодного пространства при сохранении между ними электрического контакта. Для соблюдения этого требования в ячейке 1981 г., входящей в состав кулонометрической установки УВТ 14-А-81, электроактивный гель заливали на дно обеих камер, поэтому промывка промежуточной камеры была невозможна.

Согласно литературным данным [93], в настоящее время в кулонометрическом титровании для предотвращения потерь пробы за счет ее миграции в промежуточную камеру в ходе основного генерирования осуществляют медленное вытеснение электролита из промежуточной камеры в рабочую. При этом важно не допустить разрыва электрической цепи, которое может наступить при полном опустошении промежуточной камеры, поэтому управляют процессом вытеснения электролита с помощью программируемой поршневой бюретки. На стадии предварительного и заключительного титрований используют процедуру многократного промывания промежуточной камеры электролитом из рабочей камеры так же с помощью поршневой бюретки. В разработанной ячейке процедуры вытеснения электролита и промывания промежуточной камеры выполняются при помощи автоматической бюретки TITRONIC 110 Plus.

В новой ячейке предусмотрена продувка аргоном всех трех камер ячейки, что сводит к минимуму возможную погрешность результата измерения за счет мешающего влияния углекислого газа воздуха при кислотно-основных реакциях и кислорода воздуха при окислительно-восстановительных реакциях. Контроль расхода аргона осуществляли ротаметром, скорость потока аргона составляла 5 дм<sup>3</sup>/час.

Для повышения эффективности продувки электролита был изготовлен барботер в виде стеклянной трубочки с фриттой (ПОР 250) на конце. При проведении кислотно-основных титрований степень эффективности продувки электролита (степень удаления из него углекислого газа) оценивали по зависимости рН электролита от времени его продувки аргоном. В качестве фонового электролита использовали 1 М раствор хлорида калия, подкисленный раствором хлороводородной кислоты до рН 5,2-5,7 для облегчения удаления углекислого газа. Графики зависимости  $pH=f(t)$  при использовании барботера в виде пластиковой трубки с диаметром выходного отверстия 1 мм, использовавшегося в старой электрохимической ячейке (кривая 1), и барботера в виде стеклянной трубки, заканчивающейся фриттой (кривая 2), приведены на рис. 2.2. Видно, что стабилизация значений рН в первом случае происходит приблизительно за 50 мин, в то время как при использовании барботера с фриттой за 20 мин. Анализ более 20 графиков зависимости  $pH=f(t)$  при использовании нового барботера показал, что время продувки электролита при кислотно-основном титровании может быть сокращено с 60 мин до 30-40 мин.



**Рис.2.2** Зависимость pH электролита от времени продувки аргоном: кривая 1 - при использовании барботера в виде пластиковой трубки с диаметром выходного отверстия 1 мм; кривая 2 – при использовании барботера в виде стеклянной трубки с крупнопористой фриттой.

В связи с созданием новой кулонометрической ячейки были проведены исследования по выбору формы и размера генераторных электродов – рабочего и вспомогательного. В качестве рабочего электрода в ячейке 1981 г. использовали платиновую сетку с площадью поверхности  $S$  около  $200 \text{ см}^2$ . При проведении исследований по выбору оптимального электрода для новой ячейки было проведено по 4 измерения массовой доли бифталата калия в государственном стандартном образце состава бифталата калия ГСО 2216-81 (аттестованное значение массовой доли бифталата калия  $100,00 \% \pm 0,03 \%$ ) с использованием в качестве рабочего электрода платиновой сетки с площадью поверхности около  $84 \text{ см}^2$  и платиновой проволоки с площадью поверхности около  $4 \text{ см}^2$ . Результаты измерений представлены в таблице 2.2.

**Таблица 2.2** Результаты измерений массовой доли бифталата калия в ГСО 2216-81 состава бифталата калия  $A = (100,00 \pm 0,03) \%$  с использованием электродов различной формы и площади

Номер измерения	Результаты измерения массовой доли, %	
	Pt сетка ( $S=84 \text{ см}^2$ )	Pt проволока ( $S=4 \text{ см}^2$ )
1	100,025	100,009
2	99,992	100,017
3	100,001	99,987
4	100,016	100,025
Среднее значение, %	100,009	100,010
Стандартная неопределенность типа A, %	0,0074	0,0082
Стандартная неопределенность типа B, %	0,0072	0,0072
Расширенная неопределенность ( $k=2, P=0,95$ )	0,021	0,022

Статистическая обработка результатов измерений массовой доли бифталата калия выполнена по [94], значение расширенной неопределенности при использовании в качестве генераторного электрода платиновой сетки площадью 84 см<sup>2</sup> и платиновой проволоки площадью 4 см<sup>2</sup> составило 0,021 % и 0,022 % соответственно. По данным таблицы 2.2 видно, что форма и площадь электрода не оказывают существенного влияния на результаты измерений и что в новой электрохимической ячейке могут быть использованы оба электрода.

## 2.2 Выбор средств измерений для включения в состав разрабатываемого эталона

### 2.2.1 Анализ метрологических характеристик микровесов, предлагаемых различными производителями

Измерение массы пробы анализируемого вещества – один из ключевых этапов при количественном определении вещества методом кулонометрического титрования.

Главным элементом блока измерения массы пробы в разрабатываемом эталоне являются аналитические микровесы, поэтому большое внимание было уделено выбору модели весов. Навески анализируемых веществ, используемые в методе кулонометрического титрования, обычно варьируются от 0,2 до 1,0 г, масса тары для взвешивания не превышает 2,5 – 4 г, таким образом, для включения в состав эталона могут быть рассмотрены модели весов с наибольшим пределом взвешивания (НПВ) от 5 г.

В таблице 2.3 приведены метрологические характеристики электронных микровесов, выпускаемых ведущими производителями аналитического оборудования – компаниями “Mettler Toledo”, Швейцария и “Sartorius”, Германия.

**Таблица 2.3** – Метрологические характеристики микровесов

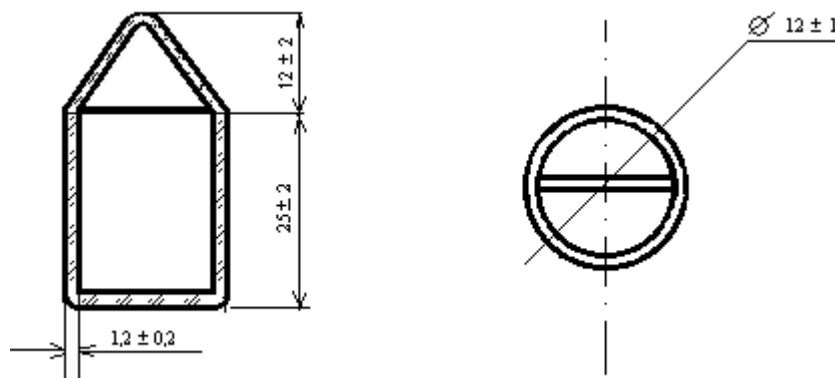
Характеристика	Модель весов, производитель		
	ME5, “Sartorius”	ME36 S, “Sartorius”	AX26, “Mettler Toledo”
Дискретность отсчета, мг	0,001	0,001	0,001
НПВ, г	5,1	31	22
Среднее квадратическое отклонение, мкг	2	5	2
Пределы допускаемой погрешности при первичной поверке/в эксплуатации, мкг	± 20/ ± 25	± 30/ ± 50	± 50/ ± 50
Время установления показаний, с	не более 10	14-18	14-18

По результатам анализа метрологических характеристик весов, приведенных в таблице 2.3, для включения в состав блока измерения массы пробы разрабатываемого эталона, были выбраны и приобретены весы типа ME5 производства “Sartorius”, Германия. Дополнительно приобретена гиря массой 500 мг класса E1 по ГОСТ OIML R 111-1-2009 [95].



### 2.2.2 Конструкция чашечек для взвешивания

Для измерения массы пробы анализируемых веществ были изготовлены стеклянные чашечки оптимальных формы и размеров с учетом конструктивных особенностей чашки весов и размеров отверстия для ввода пробы в кулонометрической ячейке. Схема и размеры типовой чашечки для взвешивания приведены на рис. 2.3. Масса чашечки составляет 1,6 – 1,8 г.



**Рис.2.3** Типовая чашечка для взвешивания пробы

Конструктивной особенностью новой чашечки является наличие петельки, которая позволяет подвешивать пробу над раствором в самом начале эксперимента, в результате чего проба также находится в среде аргона вплоть до ее погружения в раствор. Погружение пробы в раствор осуществляется с помощью стержня с крючком на конце, глубина погружения регулируется стопором на стержне с наружной стороны крышки ячейки.

### 2.2.3 Оценка погрешности и неопределенности взвешивания пробы

Оценку погрешности взвешивания пробы анализируемого вещества с использованием разработанного блока измерения массы пробы проводили в соответствии с ГОСТ Р 8.736 [96], оценку неопределенности – согласно ГОСТ Р 54500.3 [94].

Среднее квадратическое отклонение и неопределенность типа А оценивали по результатам многократных ( $n=10$ ) измерений массы чашечки для взвешивания и гири класса точности E1 массой 500 мг. Неисключенную систематическую погрешность и неопределенность типа В оценивали по отклонению результата измерения массы гири класса точности E1 от действительного значения массы гири, указанного в свидетельстве о поверке. Значения погрешности и неопределенности взвешивания пробы с применением разработанного блока измерения массы пробы в составе разрабатываемого эталона приведены в таблицах 2.4 и 2.5.

**Таблица 2.4** - Результаты оценки характеристик погрешности измерения массы пробы с применением блока измерения массы пробы в составе разрабатываемого эталона

Характеристика	Значение
Среднее квадратическое отклонение ( $n=10$ ), мг	0,0010
Неисключенная систематическая погрешность, мг	0,012
Границы погрешности результата измерения, $\Delta$ , мг	0,012

Границы погрешности результата измерений массы пробы на УВТ 14-А-81 составляли 0,015 мг.

**Таблица 2.5** - Результаты оценки характеристик неопределенности измерения массы пробы с применением блока измерения массы пробы в составе разрабатываемого эталона

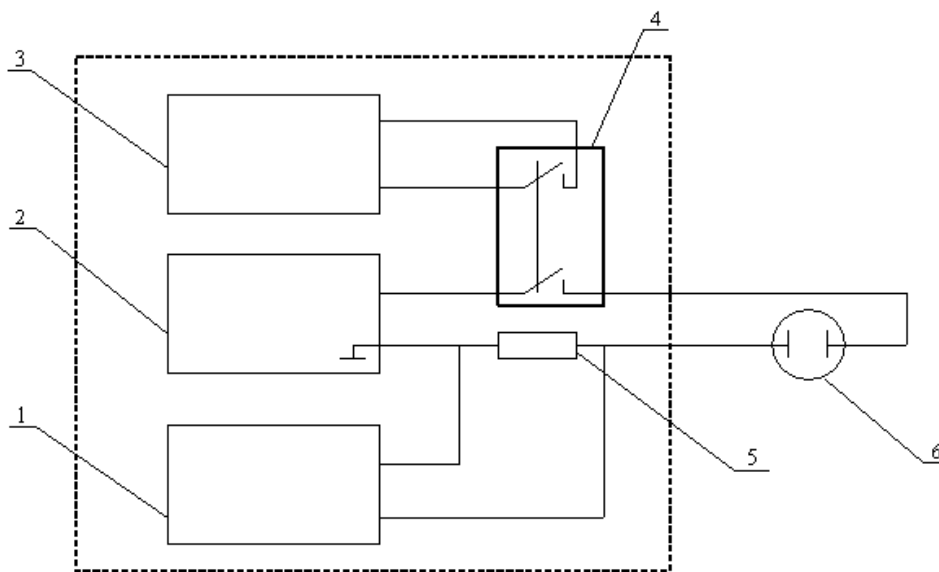
Характеристика	Значение
Стандартная неопределенность типа А (n=10), $u_A$ , мг	0,0010
Стандартная неопределенность типа В, $u_B$ , мг	0,006
Суммарная стандартная неопределенность, $u_c$ , мг	0,006
Расширенная неопределенность ( $k = 2$ ), $U$ , мг	0,012

### 2.3 Разработка и создание блока задания, поддержания и измерения генераторного тока

#### 2.3.1 Разработка блока задания, поддержания и измерения генераторного тока

Блок задания, поддержания и измерения генераторного тока является важной составляющей разрабатываемого эталона, его функция состоит в поддержании постоянного заданного значения силы тока (с погрешностью не более нескольких мкА) и не менее точном измерении тока, проходящего через генераторные электроды.

На рис. 2.4 приведена принципиальная схема блока задания, поддержания и измерения генераторного тока.



**Рис.2.4.** Принципиальная схема блока задания, поддержания и измерения генераторного тока разрабатываемого эталона

1 – вольтметр; 2 – источник тока; 3 – счетчик времени (частотомер); 4 - программатор; 5 – образцовая катушка сопротивления; 6 – кулонометрическая ячейка.

Ток от источника тока проходит через образцовую катушку сопротивления, находящуюся при постоянной температуре в масляном термостате, и через синхронный коммутатор (программа-

тор) подается на ячейку. Программатор обеспечивает подсоединение электродов к генераторному контуру и одновременное включение прибора для измерения времени (частотомер), а также их одновременное отключение. С помощью вольтметра измеряют падение напряжения на образцовой катушке сопротивления, затем по этим данным находят значение силы тока.

На этапе разработки блока задания, поддержания и измерения генераторного тока необходимо было укомплектовать разрабатываемый эталон приборами в соответствии со схемой, приведенной на рис. 2.4.

Анализ литературных данных показал, что в трех из восьми действующих зарубежных высокоточных установках кулонометрического титрования используется источник тока CS 8011A производства компании “Applied Precision”, специально разработанный для метода кулонометрического титрования, который сочетает в себе как функции задания и поддержания постоянного генераторного тока с погрешностью  $2 \cdot 10^{-5} \cdot A_{\text{изм.}} + 2 \text{ мкА}$ , где  $A_{\text{изм.}}$  – заданное значение силы тока, так и измерения времени с погрешностью  $1 \cdot 10^{-7} \cdot T_{\text{изм.}} + 4 \text{ мкс}$ , где  $T_{\text{изм.}}$  – измеренное значение времени. Таким образом, данный прибор на схеме на рис. 2.4 заменяет собой три средства измерения: источник тока, программатор и частотомер. При разработке блока необходимо было принять решение о целесообразности комплектования блока отдельными приборами в соответствии со схемой рис. 2.4 или использования многофункционального источника тока CS 8011A. В таблице 2.6 приведена сравнительная характеристика средств измерений (СИ), для которых рассматривалась возможность включения в состав блока задания, поддержания и измерения генераторного тока разрабатываемом эталоне.

**Таблица 2.6** – Сравнительная характеристика средств измерений, обеспечивающих задание и поддержание постоянного тока и измерение времени, планируемых для включения в состав блока задания, поддержания и измерения генераторного тока

Наименование СИ	Метрологические характеристики СИ	Наименование СИ	Метрологические характеристики СИ
Потенциостат ПИ 50-1.1 с программатором ПР-8, Гомельский завод измерительных приборов (Беларусь)	Диапазон задания тока: 0 – 1 А Класс точности 0,1 (при $I_{\text{ген}}=100 \text{ мА}$ $\Delta = 100 \text{ мкА}$ )	Источник тока CS 8011A, “Applied Precision” (Словакия)	Диапазон задания тока: 0 – 500 мА Неопределенность задания и поддержания тока: 20 ppm + 2 мкА (при $I_{\text{ген}}=100 \text{ мА}$ и $u = 4 \text{ мкА}$ )
Частотомер Ф 5007, КПО «Точэлектроприбор» (Украина)	Погрешность измерения времени: $\delta = \pm \left( \delta_0 + \frac{T_0 + 0,5 \text{ мкс}}{t} \right)$ (при $t_{\text{ген}} = 2300 \text{ с}$ $\delta = 2 \text{ мс}$ )		Неопределенность измерения времени: 0,1 ppm + 1 мкс (при $t_{\text{ген}} = 2300 \text{ с}$ и $u = 0,2 \text{ мс}$ )

По результатам проведенного сравнительного анализа метрологических характеристик отдельных СИ и многофункционального источника тока CS 8011A “Applied Precision” предпочтение было отдано последнему как более высокоточному и удобному в эксплуатации средству измерений.

Для косвенного измерения силы генераторного тока в состав разрабатываемого эталона были включены катушка сопротивления номинальным сопротивлением 10 Ом и нановольтметр 2182A “Keithley”. Метрологические характеристики катушки сопротивления и нановольтметра приведены в таблице 2.7.

**Таблица 2.7** – Метрологические характеристики средств измерений, предназначенных для измерения генераторного тока

Наименование СИ	Метрологические характеристики СИ
Нановольтметр 2182A, “Keithley” (США)	Диапазон измерения напряжения: от 10 мВ до 100 В Погрешность измерения напряжения: от $4 \cdot 10^{-8}$ В до 3,9 мВ
Мера сопротивления МС 3050, ЗАО «Краснодарский ЗИП» (РФ)	Номинальное значение сопротивления 9,9990 Ом Класс точности 0,001

### 2.3.2 Оценка неопределенности за счет нестабильности генераторного тока

Оценка неопределенности за счет нестабильности генераторного тока, подаваемого с источника тока CS 8011A, проведена на основании экспериментальных данных по измерению падения напряжения 1 В на термостатированной катушке сопротивления с номинальным значением сопротивления 10 Ом с использованием нановольтметра 2182A “Keithley” в течение времени генерирования 2300 с с периодичностью измерения 100 с. В таблице 2.8 приведены значения неопределенности, оцененной по типу А, типу В и суммарной стандартной неопределенности за счет нестабильности генераторного тока.

**Таблица 2.8** – Оценка характеристик неопределенности типа А, типа В, суммарной стандартной неопределенности и расширенной неопределенности за счет нестабильности генераторного тока блока задания, поддержания и измерения генераторного тока

Характеристика неопределенности	Значение в абсолютной форме, мкА	Значение в относительной форме, %
Стандартная неопределенность типа А (n=23), $u_A$	0,5	0,0005
Стандартная неопределенность типа В, $u_B$	2,3	0,0023
Суммарная стандартная неопределенность, $u_c$	2,4	0,0024
Расширенная неопределенность (k = 2), U	4,8	0,0048

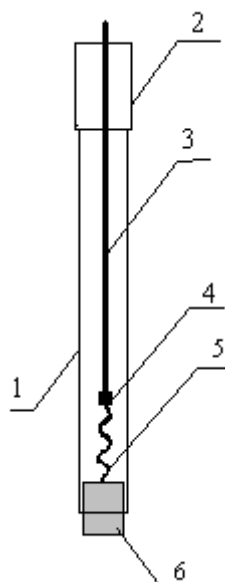
Как видно по данным таблицы 2.8, созданный блок задания, поддержания и измерения генераторного тока в составе разрабатываемого эталона обеспечивает высокую стабильность генераторного тока с расширенной неопределенностью 0,0048 %. Погрешность потенциостата П5848, выполнявшего роль источника генераторного тока в составе УВТ 14-А-81, за счет нестабильности генераторного тока составляла 0,059 %.

#### 2.4 Разработка и создание блока регистрации индикаторного сигнала

Для индикации КТТ в разрабатываемом эталоне запланировано применение двух чувствительных физико-химических методов – потенциометрического и амперометрического с двумя поляризуемыми электродами, также называемого биамперометрическим.

Потенциометрический метод для нахождения конечной точки титрования используют в во всех классах аналитических реакций. Для реализации данного метода требуются иономер (рН-метр) и электродная система, состоящая из индикаторного электрода и электрода сравнения (например, хлоридсеребряного). В окислительно-восстановительных реакциях индикаторным электродом служит платиновый электрод, в осадительных, кислотно-основных реакциях и реакциях комплексообразования измерительным электродом должен выступать ионоселективный электрод, измеряющий активность одного из ионов, участвующих в реакции. Так, в кислотно-основных реакциях электродом, измеряющим активность ионов водорода в растворе, является стеклянный либо комбинированный стеклянный электрод, содержащий встроенный хлоридсеребряный электрод сравнения.

Амперометрический с двумя поляризуемыми электродами метод используется для нахождения КТТ, главным образом, с применением окислительно-восстановительных реакций. Для реализации данного метода необходим источник питания, микроамперметр и два поляризуемых индикаторных, обычно платиновых, электрода. Устройство индикаторного электрода схематично показано на рис. 2.5.



**Рис.2.5** Устройство индикаторного электрода для биамперометрического метода индикации КТТ

1 – корпус электрода (стеклянная трубка); 2 – пластиковый колпачок электрода; 3 – токоотвод из медного провода; 4 – платиновый спай; 5 – платиновая проволока; 6 – платиновая пластина.

Наименование и тип средств измерений, включенных в состав блока индикации КТТ разрабатываемого эталона на данном этапе, приведены в таблице 2.9.

**Таблица 2.9** - Перечень СИ и оборудования, включенных в состав блока индикации КТТ

Наименование, тип и метрологические характеристики СИ			
Потенциометрический метод индикации КТТ		Амперометрический с двумя поляризуемыми электродами метод индикации КТТ	
1 Анализатор жидкости ЭКСПЕРТ-001-1-0,1, НПП «Эконикс-Эксперт» (РФ)	Диапазон измерений рН: от 0 до 14 рН, рХ: от -2 до 20 рХ Погрешность измерений в комплекте с электродом – не более $\pm 0,003$ рН (рХ)	1 Пикоамперметр цифровой 6485, «Keithley Instruments, Inc.», США	Диапазон измерений тока от - от 20 фА до 20 мА Погрешность измерения тока $\pm (2,0 \cdot 10^{-6} \dots 8,0 \cdot 10^{-1})$ нА.
2 Стекланный комбинированный электрод Inlab Expert PRO, “Mettler Toledo” (Швейцария)	Кругизна электродной характеристики при 25 °С (59,2 $\pm$ 3,0) мВ/рН	2 Электроды платиновые пластинчатые (см. рис. 2.4)	
3 Ионоселективный электрод на серебро ЭЛИС-131Ag	Линейный диапазон рХ от 6,3 до 1. Отклонение потенциала электрода от линейности электродной характеристики не более $\pm 6$ мВ		
4 Ионоселективный электрод на медь ЭЛИС-131Cu	Линейный диапазон рХ от 6 до 1. Отклонение потенциала электрода от линейности электродной характеристики не более $\pm 3$ мВ		

Проведено опробование блока регистрации индикаторного сигнала путем трехкратных измерений массовой доли основного вещества в СО состава бифталата калия (ГСО 2216-81) с использованием потенциометрического метода индикации КТТ и в СО состава бихромата калия (ГСО 2215-81) с использованием амперометрического с двумя поляризуемыми электродами метода индикации КТТ. Результаты измерений приведены в таблице 2.10.

**Таблица 2.10** – Результаты измерений массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава бифталата (ГСО 2216-81) и бихромата калия (ГСО 2215-81) с использованием разработанных блока измерения массы, блока задания, поддержания и измерения генераторного тока и блока регистрации индикаторного сигнала

№	ГСО 2216-81	ГСО 2215-81
1	100,006	99,960
2	99,996	99,984
3	99,986	99,971
Среднее значение МДОВ, %	<b>99,996</b>	<b>99,972</b>
СКО (n=3), %	0,006	0,007
Аттестованное значение СО и границы абсолютной погрешности установления атт. значения СО, %	100,00 ± 0,03	99,976 ± 0,020

По данным таблицы 2.10 видно, что результаты измерений МДОВ в СО состава бифталата и бихромата калия с использованием новых блоков в составе разрабатываемого эталона очень хорошо согласуются с аттестованными значениями государственных стандартных образцов в пределах погрешности аттестованных значений.

## 2.5 Разработка программы сбора данных и обработки результатов измерения с построением кривых титрования и нахождением конечной точки

### 2.5.1 Разработка математической модели процесса выполнения измерений массовой доли основного вещества методом кулонометрического титрования

Измерение массовой доли основного вещества в чистых химических веществах методом кулонометрического титрования основано на законе Фарадея (1.1).

По определению, формула для расчета количества электричества  $Q$ , Кл, имеет вид

$$Q = \int_0^t I(t)dt , \quad (2.1)$$

где  $I$  – значение генераторного тока, проходящего через электролит, А,

$t$  – время прохождения тока, с.

Ввиду того, что в состав разрабатываемого эталона входит стабильный источник тока, позволяющий поддерживать постоянное значение тока с погрешностью до  $4 \cdot 10^{-6}$  А, при расчете результата измерений массовой доли компонента количество электричества рассчитывают по формуле

$$Q = I \cdot t \quad (2.2)$$

Силу генераторного тока  $I$ , А рассчитывают по падению напряжения  $U$  на термостатированной катушке с сопротивлением  $R$  по формуле

$$I = \frac{U}{R} . \quad (2.3)$$

Затем по отношению полученной экспериментально массы анализируемого вещества по (1.1) и взвешенной на весах массы пробы,  $m$ , г, находят массовую долю основного вещества в анализируемой пробе

$$A = \frac{m_{\text{эксп.}}}{m} \cdot 100\% . \quad (2.4)$$

Конечную точку титрования определяют одним из чувствительных физико-химических методов - потенциометрическим методом или амперометрическим методом с двумя поляризуемыми электродами.

Процесс выполнения измерений массовой доли основного вещества в анализируемой пробе методом кулонометрического титрования состоит из трех этапов: предварительного, основного и заключительного. Предварительное и заключительное титрование проводят при малом генераторном токе (1-5 мА), порциями пропуская ток через ячейку в течение равных промежутков времени (10-30 с). После каждой порции пропущенного количества электричества регистрируют изменение индикаторного сигнала (рН, рХ или индикаторного тока в зависимости от метода индикации КТТ) и по этим данным строят кривую титрования в координатах  $pH$  ( $pX$  или  $I_{\text{инд}}=f(t)$ ). Основное титрование проводят при большом генераторном токе (70-150 мА) в течение предварительно рассчитанного по закону Фарадея времени с учетом того, чтобы  $\sim 0,1$  мг пробы осталось недотитрованным (в расчет принимают также избыток титранта, оставшийся после предварительного титрования). По окончании эксперимента рассчитывают суммарное количество электричества, затраченное на титрование пробы вещества на всех трех этапах эксперимента.

Уравнения измерений содержания компонента в жидких и твердых химических веществах - массовой доли,  $A_{\text{масс.}}$ , %, молярной доли,  $A_{\text{мол.}}$ , %, массовой концентрации,  $C_{\text{масс.}}$ , г/дм<sup>3</sup>, молярной



концентрации,  $C_{\text{мол.}}$ , моль/дм<sup>3</sup>, - методом кулонометрического титрования, объединяющие в себе все измеряемые величины на всех этапах эксперимента, имеют вид

$$A_{\text{масс.}} = \frac{100M(U_1 \cdot (\tilde{t}_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{O}_2} \cdot f_{\text{dif}} \quad (2.5)$$

$$A_{\text{мол.}} = \frac{100(U_1 \cdot (\tilde{t}_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot (m / M) \cdot R} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{O}_2} \cdot f_{\text{dif}} \quad (2.6)$$

$$C_{\text{масс.}} = \frac{M(U_1 \cdot (\tilde{t}_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{O}_2} \cdot f_{\text{dif}} \quad (2.7)$$

$$C_{\text{мол.}} = \frac{U_1 \cdot (\tilde{t}_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{O}_2} \cdot f_{\text{dif}} \quad (2.8)$$

где  $U_1$  – среднее значение напряжения при предварительном титровании, В;

$U_2$  – среднее значение напряжения при основном титровании, В;

$U_3$  – среднее значение напряжения при заключительном титровании, В;

$\tilde{t}_1$  – общее время предварительного титрования, с;

$t_1$  – время, соответствующее точке конца предварительного титрования, с;

$t_2$  – время основного титрования, с;

$t_3$  – время, соответствующее точке конца заключительного титрования, с;

$M$  – молярная масса определяемого вещества, г/моль;

$z$  – число электронов, участвующих в электродной реакции;

$F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;

$m$  – масса пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г;

$R$  – электрическое сопротивление катушки, Ом;

$\rho$  – плотность жидкой пробы, г/дм<sup>3</sup>;

$f_{\text{CO}_2}, f_{\text{O}_2}, f_{\text{dif}}$  – химические факторы, которые связаны, соответственно, с влиянием  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и

диффузией определяемого иона в промежуточную и вспомогательную камеры кулонометрической ячейки (в расчетах принимались равными единице).

Множитель 100 переводит  $A_{\text{масс.}}$  и  $A_{\text{мол.}}$  из долей в проценты.

## 2.5.2 Разработка математической модели процесса построения кривых титрования

### 2.5.2.1 Разработка математической модели процесса построения кривых титрования для потенциометрического метода нахождения КТТ

Кривая титрования при использовании потенциометрического метода нахождения точки конца титрования представляет собой график зависимости  $\text{pH}=f(t)$ . На рис. 2.6 представлен пример кривой титрования бифталата калия с потенциометрическим определением КТТ.

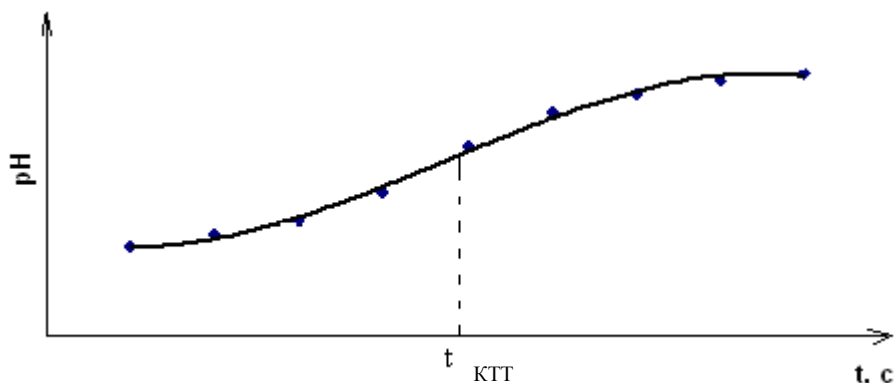


Рис. 2.6 Общий вид кривой кулонометрического титрования с потенциометрической индикацией точки конца титрования (на примере бифталата калия)

Для нахождения времени, соответствующего точке конца титрования, экспериментальные данные для построения кривой титрования  $pH=f(t)$  описывают полиномом третьей степени в виде

$$pH = at^3 + bt^2 + dt + e \quad (2.9)$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  находят по методу наименьших квадратов с помощью электронных таблиц Excel. За конечную точку титрования принимают перегиб функции (2.9). Для нахождения значения КТТ уравнение (2.9) дважды дифференцируют по  $t$ , вторую производную приравнивают к нулю и получают следующее уравнение

$$6at + 2b = 0 \quad (2.10)$$

Значение времени, соответствующее КТТ, находят по формуле

$$t = -\frac{b}{3a} \quad (2.11)$$

#### 2.5.2.2 Разработка математической модели процесса построения кривых титрования для биамперометрического метода нахождения КТТ

Кривая титрования при использовании биамперометрического метода представляет собой график зависимости  $I_{инд.} = f(t)$ . Вид кривой титрования может иметь сложный вид, который зависит от соотношения степени обратимости окислительно-восстановительных титруемой и титрующей систем. В частности, титрование бихромат-ионов ионами железа (II) представляет собой титрование необратимой окислительно-восстановительной системы ( $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ ) электрохимически обратимым титрантом ( $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ ). Пример кривой титрования бихромата калия ионами железа (II) с биамперометрической индикацией КТТ представлен на рис. 2.7.

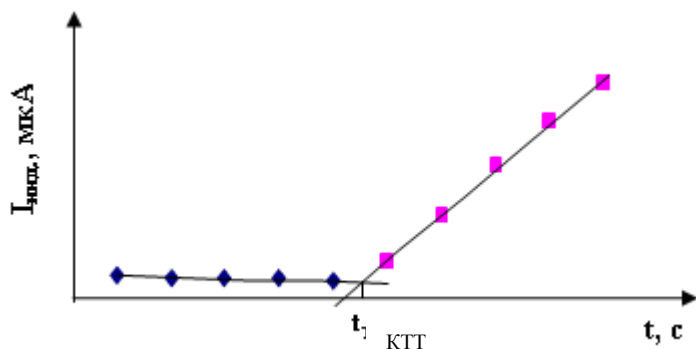


Рис. 2.7 Общий вид кривой кулонометрического титрования с индикацией конечной точки титрования амперометрическим методом с двумя поляризуемыми электродами (на примере бихромата калия)

Индикаторный ток вначале имеет постоянное, близкое к нулю значение или незначительно падает – на этом участке кривой в растворе присутствуют только ионы железа (III), так как генерируемые ионы железа (II) окисляются ионами хрома (VI) из пробы бихромата калия. Как только весь введенный бихромат калия прореагировал, т.е. перешел в ионы хрома (III), в растворе появляется избыток титранта - ионы железа (II), что приводит к росту индикаторного тока (второй участок кривой на рис. 2.7).

Для нахождения времени, соответствующего точке конца титрования, экспериментальные данные для построения кривой титрования  $I_{инд}=f(t)$  разбивают на две группы – точки до и после возрастания индикаторного тока. Критерием отнесения текущей точки к группе возрастания индикаторного тока является превышение величины индикаторного тока по сравнению со значением в предыдущей точке более, чем на 0,050 мкА. Используя положения метода наименьших квадратов, группы точек до и после возрастания индикаторного тока описывают с помощью линейных уравнений в виде

$$I_{инд} = at + b \quad (2.12)$$

Приравняв уравнения прямых до и после возрастания индикаторного тока, находят значение времени в КТТ по формуле

$$t = \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} \quad (2.13)$$

где  $a_1, b_1, a_2, b_2$  – коэффициенты в уравнениях прямых начального и конечного участков кривой титрования,

$t$  – время в точке конца титрования, полученное расчетным методом.

Значения коэффициентов находят методом наименьших квадратов с помощью электронных таблиц Excel.

### 2.5.3 Разработка программы сбора и обработки данных измерений содержания компонента методом кулонометрического титрования

Разработана программа, осуществляющая сбор и обработку измерительных данных, построение кривых титрования, нахождение конечной точки титрования и вычисление результата измерений массовой доли основного вещества. Последовательность действий программы обработки результатов измерения содержания компонента на примере массовой доли в анализируемой пробе с использованием потенциометрического метода индикации КТТ приведена ниже:

- 1 Ввод исходных данных:
  - 1.1 Номер протокола (*устанавливает программа, оператор редактирует при необходимости*);
  - 1.2 Дата измерений (*устанавливает программа*);
  - 1.3 Анализируемое вещество (*оператор выбирает из списка*):
    - Бифталат калия;
    - Бихромат калия;
    - Хлорид натрия;
    - Карбонат натрия;
    - Трилон Б;
    - Оксалат натрия;
    - Соляная кислота;
    - \*(другое вещество).
  - 1.4 Наименование пробы анализируемого вещества (*вводит оператор, например: ГСО 2216-81, партия № 12*);
  - 1.5 Условия окружающей среды при взятии навески (*вводит оператор*):
    - 1.5.1 Температура воздуха, °С;
    - 1.5.2 Давление, кПа;
    - 1.5.3 Относительная влажность воздуха, %.
  - 1.6 Условия измерений:
    - 1.6.1 Температура термостатирования катушки сопротивления (*устанавливает программа, оператор редактирует при необходимости*). Диапазон: (20,00 – 35,00) °С;
    - 1.6.2 Масса навески (*вводит оператор*). Диапазон: (0,001000 – 3,000000) г;
    - 1.6.3 Предполагаемое значение массовой доли компонента (*устанавливает программа, оператор редактирует при необходимости*). Диапазон: (99,000 – 100,500) %;
    - 1.6.4 Значение генераторного тока и времени пропускания тока при предварительном титровании (*устанавливает программа, оператор редактирует при необходимости*). Диапазон: (0,50 – 15,00) мА; (2 – 30) с;
    - 1.6.5 Значение генераторного тока при основном титровании (*устанавливает программа, оператор редактирует при необходимости*). Диапазон: (50,00 – 200,00) мА;
    - 1.6.6 Значение генераторного тока и времени пропускания тока при заключительном титровании (*устанавливает программа, оператор редактирует при необходимости*). Диапазон: (0,50 – 15,00) мА; (2 – 30) с.
- 2 Расчеты параметров на основе исходных данных для подготовки к измерению (*выполняет программа*)
  - 2.1 Значение сопротивления катушки при данной температуре термостатирования,  $R$ , Ом (*вывод на экран*);
  - 2.2 Давление паров воды при температуре взятия навески,  $P$ , Па (*вывод на экран*);
  - 2.3 Плотность воздуха,  $\gamma$ , г/см<sup>3</sup> (*вывод на экран*);

- 2.4 Масса навески с поправкой на подъемную силу воздуха,  $m$ , г (вывод на экран) -;  
 2.5 Время основного титрования,  $t_2$ , с (вывод на экран).

### 3 Выполнение измерений по определению массовой доли основного компонента в бифталате калия

- 3.1 Тестирование цепи – наличие сигналов от нановольтметра, источника тока, рН-метра;  
 3.2 Вывод сообщения на экран: «СОБЕРИТЕ ЯЧЕЙКУ. ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»»;  
 3.3 Регистрация показаний рН-метра. Диапазон: (от 4,500 до 7,500) рН;  
 3.4 Вывод сообщения на экран: «ВВЕДИТЕ 20 мкл HCL. ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»»;  
 3.5 Регистрация показаний рН-метра. Диапазон: (от 2,500 до 6,500) рН;  
 3.6 Вывод сообщения на экран: «ВКЛЮЧИТЕ ПОДАЧУ АРГОНА В ПРОМЕЖУТОЧНУЮ КАМЕРУ. ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»»;  
 3.7 Регистрация времени и показаний рН-метра (непрерывно), построение графика зависимости  $pH=f(t)$ , отображение графика на экране и сохранение в памяти. Через 300 с подача звукового сигнала и вывод сообщения на экран: «ПЕРЕКЛЮЧИТЕ ПОДАЧУ АРГОНА В РАБОЧУЮ КАМЕРУ. ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»»;  
 3.8 Регистрация времени и показаний рН-метра, построение зависимости  $pH=f(t)$ . Через 3000 с подача звукового сигнала и вывод сообщения на экран: «ЗАВЕРШЕНИЕ ПРОДУВКИ АРГОНОМ. ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»»;  
 3.9 Регистрация показаний рН-метра, занесение значения  $pH_0$  в таблицу 1.

Таблица 1

№	$U_i$ , В	$t_i$ , с	$t_{\text{сумм } i}$ , с	pH	$\Delta pH$
0	-	-	-		-
1					

- 3.10 Подача заданной величины тока с источника тока на электроды в течение заданного промежутка времени (п. 1.6.4) – приращение заряда. Регистрация показаний нановольтметра,  $U_{li}$ , В, с периодичностью от 1 до 5 с, оформление результатов в виде таблицы 1.  
 3.11 Вывод сообщения на экран: «ВЫПОЛНИТЕ ПРОМЫВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ КАМЕРЫ И ЗАЩИТНОГО ЭКРАНА ДО ПОСТОЯННОГО ЗНАЧЕНИЯ pH ( $\pm 0,003$  pH). ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»»  
 3.12 Регистрация показаний рН-метра,  $pH_{li}$ , занесение данных в таблицу 1.  
 3.13 Расчет значения  $\Delta pH_i = pH_i - pH_{i-1}$ , сравнение со значением  $\Delta pH_{i-1}$ . Если  $\Delta pH_i < \Delta pH_{i+1}$ , то вывод на экран значения  $\Delta pH_i$ . Если  $\Delta pH_i > \Delta pH_{i+1}$ , то вывод на экран значения  $\Delta pH_i$  и сообщения «ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ НЕОБХОДИМО СНЯТЬ ЕЩЕ  $k$  ТОЧЕК. ДЛЯ ПРОДОЛЖЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»», где  $k=L-l$ , где  $L = (3 - 30)$ ,  $l$  – номер приращения заряда, для которого выполняется условие  $\Delta pH_i > \Delta pH_{i+1}$ .  
 3.14 Повторение операций по пп.3.10 – 3.13 до тех пор, когда  $k=0$ .  
 3.15 Вывод сообщения на экран: «ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ ЗАВЕРШЕНО. ВВЕДИТЕ ПРОБУ. ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»»  
 3.16 Подача заданной величины тока (п. 1.6.5) с источника тока на электроды в течение рассчитанного времени (п. 2.5), регистрация показаний нановольтметра с периодичностью 1 раз в 10 с,  $U_{2i}$ , оформление таблицы 2.

Таблица 2

№	U <sub>i</sub> , В	t <sub>i</sub> , с

3.17 Вывод сообщения на экран: «ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ ЗАВЕРШЕНО. ВЫПОЛНИТЕ ПРОМЫВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ КАМЕРЫ И ЗАЩИТНОГО ЭКРАНА ДО ПОСТОЯННОГО ЗНАЧЕНИЯ рН ( $\pm 0,003$  рН). ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»

3.18 Регистрация показаний рН-метра. Если рН > 8,000 рН, то вывод на экран значения рН и сообщения: «ПЕРЕТИТРОВКА!». Если рН < 8,000 рН, то вывод на экран значения рН и сообщения: «ДЛЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ТИТРОВАНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER».

3.19 Подача заданной величины тока с источника тока на электроды в течение заданного промежутка времени (п. 1.6.6). В это время идет регистрация показаний нановольтметра,  $U_{zi}$ , В, с периодичностью от 1 до 5 с, оформление результатов в виде таблицы 3.

Таблица 3

№	U <sub>i</sub> , В	t <sub>i</sub> , с	t <sub>сумм</sub> I, с	рН	$\Delta pH_i$ , рН
0	-	-	-		-
1					

3.20 Вывод сообщения на экран: «ВЫПОЛНИТЕ ПРОМЫВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ КАМЕРЫ И ЗАЩИТНОГО ЭКРАНА ДО ПОСТОЯННОГО ЗНАЧЕНИЯ рН ( $\pm 0,003$  рН). ПОСЛЕ ВЫПОЛНЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER»

3.21 Регистрация показаний рН-метра,  $pH_{2i}$ , занесение значения рН в таблицу 3.

3.22 Расчет значения  $\Delta pH_i = pH_i - pH_{i-1}$ , сравнение со значением  $\Delta pH_i$ . Если  $\Delta pH_i < \Delta pH_{i+1}$ , то вывод на экран значения  $\Delta pH_i$ . Если  $\Delta pH_i > \Delta pH_{i+1}$ , то вывод на экран значения  $\Delta pH_i$  и сообщения «ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ КРИВОЙ ТИТРОВАНИЯ НЕОБХОДИМО СНЯТЬ ЕЩЕ  $k$  ТОЧЕК. ДЛЯ ПРОДОЛЖЕНИЯ НАЖМИТЕ «ENTER», где  $k=L-l$ , где  $L = (3 - 30)$ ,  $l$  – номер приращения заряда, для которого выполняется условие  $\Delta pH_i > \Delta pH_{i+1}$ .

3.23 Повторение операций по пп.3.19 – 3.22 до тех пор, когда  $k=0$ .

3.24 Вывод сообщения на экран: «ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ЗАВЕРШЕНО. ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТА НАЖМИТЕ «ENTER»

4 Вычисление результата измерения (по формуле (2.6))

4.1 Вычисление значений величин  $U_1, U_2, U_3$  проводят как среднее арифметическое по формуле

$$U = \frac{\sum_{i=0}^N U_i}{N},$$

где  $N$  – число отсчетов показаний нановольтметра.

4.2 Вычисление значений величин  $t'_1$  и  $t_2$

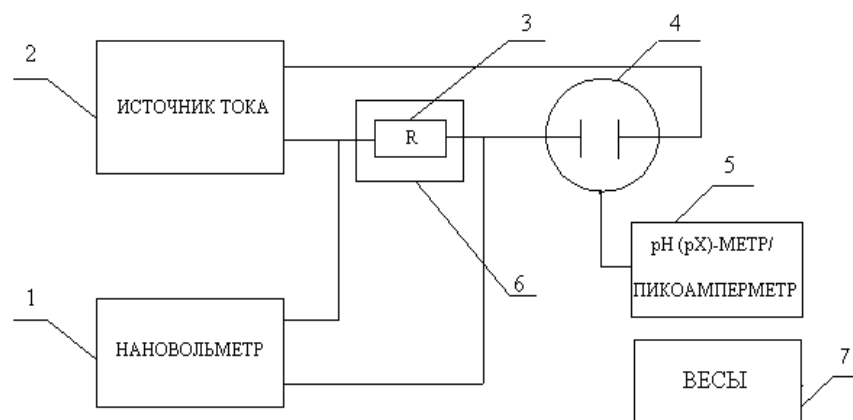
$$t'_1 = \sum_{i=0}^N t_{1i} \quad \text{и} \quad t_2 = \sum_{i=0}^N t_{2i}$$

4.3 Вычисление значений величин  $t_1$  и  $t_3$  (по формуле(2.9))

4.4 Вычисление массовой доли компонента А, % (по формуле (2.6))

## 2.6 Схема и внешний вид созданного эталона

Блок-схема и внешний вид созданного эталона приведены на рис. 2.8 (а, б).



а



б

Рис. 2.8 Блок-схема и внешний вид Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176-2010

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

## 2.7 Стандартные образцы состава чистых химических веществ как часть эталона

Основными функциями государственного первичного эталона (ГПЭ) являются воспроизведение, хранение и передача единицы величины с наивысшей точностью [97]. Кулонометрическая ячейка и комплекс средств измерений, входящие в состав созданного ГПЭ, обеспечивают воспроизведение массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента, а хранение и передачу единиц указанных величин можно осуществить только с помощью чистых химических веществ, содержание основного компонента в которых установлено на эталоне.

В этой связи было принято решение в состав разработанного эталона включить стандартные образцы состава чистых химических веществ как средства хранения и передачи единиц величин, воспроизводимых эталоном. При выборе перечня СО для включения в состав эталона учитывали следующие факторы:

- требования к веществам, которые могут использоваться в качестве первичных СО;
- предыдущий опыт ФГУП «УНИИМ» по разработке СО высокочистых веществ и эксплуатации кулонометрической установки высшей точности УВТ 14-А-81;
- опыт зарубежных метрологических институтов по производству СО чистых веществ с использованием эталонов и высокоточных установок на основе метода кулонометрического титрования.

Основные требования, предъявляемые к химическим веществам, которые могут быть использованы в качестве установочных для титриметрии и аттестованы в качестве первичных стандартных образцов:

- высокая степень чистоты и однородности, а также отсутствие примесей, способных вызывать побочные реакции;
- стабильность изотопного состава элементов, входящих в химическую формулу вещества;
- химическая стойкость при хранении;
- способность вступать в реакцию с титрантом в стехиометрических соотношениях;
- хорошая растворимость;
- высокая эквивалентная масса (способствует уменьшению погрешности за счет взвешивания, так как масса вещества, необходимая для приготовления раствора заданной концентрации, прямо пропорциональна его эквивалентной массе);
- негигроскопичность (гигроскопичное или склонное к выветриванию вещество трудно высушить и взвесить) [98].

СО, разработанные ФГУП «УНИИМ» с применением кулонометрической установки УВТ 14-А-81, приведены в таблице 1.1 Главы 1.

Результаты анализа международного опыта по выбору веществ для использования в качестве первичных СО, аттестованных методом кулонометрического титрования, обобщены в таблице 2.11. При составлении этой таблицы были использованы литературные данные, базы данных



измерительных и калибровочных возможностей (calibration and measurement capability - CMC) разных стран, опубликованных на сайте Международного Бюро мер и весов ([www.bipm.org](http://www.bipm.org)), а также официальные сайты национальных метрологических институтов (НМИ). В таблице 2.11 приведены наименования первичных стандартных образцов, метрологические характеристики которых установлены с применением метода кулонометрического титрования, номер СО (где такая информация имеется), область их применения в титриметрии, названия национальных метрологических институтов, производящих данные СО, курсивом выделен источник информации.

По данным таблицы 2.11 видно, что стандартные образцы состава чистых химических веществ, аттестованные с применением метода кулонометрического титрования, выпускают в США, Германии, Словакии, Японии, Южной Корее, Китае, России. Показано, что наибольшее число типов (шесть) СО разработано для кислотно-основного титрования, при этом все страны выпускают стандартный образец состава бифталата калия, используемый в алкалометрии. В ацидиметрии широкое применение получил карбонат натрия, производимый в пяти странах в качестве первичного СО и выпускаемый в Словакии в ранге рабочего образца, прослеживаемого к первичному СО. Менее распространено производство используемых в кислотно-основном титровании первичных стандартных образцов состава кислоты борной (США, Россия), амидосерной кислоты (США, Япония), бензойной кислоты (США, Германия), трис(гидроксиметил)аминометана (США, Словакия).

В качестве редуктометрического первичного стандартного образца в шести странах применяют СО состава бихромата калия. В оксидиметрии в качестве восстановителя используют оксалат натрия, оксид мышьяка (III) и иодат калия, первичные стандартные образцы состава указанных веществ производят в четырех ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) и двух ( $\text{KIO}_3$ ) НМИ соответственно.

Для применения в осадительном титровании (седиметрии) практически одинаковое распространение получили СО состава хлорида натрия и хлорида калия, некоторые страны (США, Германия и Китай) выпускают оба этих первичных СО.

В комплексонометрии, согласно литературным данным [104, 105], широко применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту и ее динатриевую соль (трилон Б), однако проанализированные источники содержат данные только о двух первичных стандартных образцах состава трилона Б, выпускаемыми национальными метрологическими институтами Китая (NRCCRM) и России (ФГУП «УНИИМ»). ВМ (Германия) производит также стандартный образец нитрата свинца, используемый для установления титра растворов трилона Б или этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Как показал анализ международного опыта по выбору веществ для использования в качестве первичных СО (табл. 2.11), в основном для каждого типа реакции имеется два или более веществ, удовлетворяющих предъявляемым требованиям, при этом каждое вещество имеет свои преимущества и недостатки. Для составления оптимальной номенклатуры первичных стандартных

Таблица 2.11 – Информация о первичных стандартных образцах состава чистых химических веществ, аттестованных с применением метода кулонометрического титрования, производимых зарубежными метрологическими институтами

Область применения в титриметрии	Наименование первичных СО состава чистых химических веществ	НМИ, производящий первичный СО						
		NIST (США)	BAM (Германия)	SMU (Словакия)	NIM (NRCCRM) (Китай)	KRISS (Юж. Корея)	NMIJ (Япония)	УНИИМ (РФ)
Алкалиметрия	Калий фталевокислый кислый (бифталат калия)	SRM 84 (www.nist.gov)	CRM BAM (СМС, [73])	CRM A02 (СМС)	CRM GBW06106a (СМС)	CRM 104-02-002 (СМС)	NMIJ CRM 3001-a (СМС)	ГСО 2216-81 [99]
	Борная кислота	SRM 951 (www.nist.gov)	-	-	-	-	-	ГСО 8900-2007 [100]
	Амидосерная (сульфаминовая) кислота	-	-	CRM A01(СМС)	-	-	NMIJ CRM 3004-a (СМС, [101])	-
	Бензойная кислота	SRM 350 (www.nist.gov)	CRM BAM (СМС)	-	-	-	-	-
Ацидиметрия	Натрий углекислый (карбонат натрия)	SRM 351 (www.nist.gov)	CRM BAM (СМС)	-	CRM GBW06101a (СМС)	-	NMIJ CRM 3005-a (СМС)	ГСО 4086-87 [99]
	Трис(гидроксиметил)амино-метан	SRM 723 (www.nist.gov)	-	CRM A07 (www.smu.sk)	-	-	-	-
Редуктометрия	Калий двухромовокислый (бихромат калия)	SRM 136 (www.nist.gov)	CRM BAM (СМС)	CRM A04 (СМС)	CRM GBW06105b (СМС)	-	NMIJ CRM 3002-a (СМС, [102])	ГСО 2215-81 (СМС, [99])
Оксидиметрия	Натрий щавелевокислый (оксалат натрия)	SRM 8040 (www.nist.gov)	-	-	CRM GBW06107a (СМС)	-	NMIJ CRM 3007	ГСО 3219-85 [99]

Область применения в титриметрии	Наименование первичных СО состава чистых химических веществ	НМИ, производящий первичный СО						
		NIST (США)	BAM (Германия)	SMU (Словакия)	NIM (NRCCRM) (Китай)	KRISS (Юж. Корея)	NMIJ (Япония)	УНИИМ (РФ)
							(CMC, [80])	
	Оксид мышьяка (III)	SRM 83 (www.nist.gov)	CRM BAM (CMC)	CRM A03 (CMC)	-	-	NMIJ CRM 3003-a  (CMC)	-
	Калий иодноватокислый (иодат калия)	-	-	-	CRM GBW06110  (CMC, [102])	-	NMIJ CRM 3006  (CMC, [80])	-
Седиметрия	Натрий хлористый (хлорид натрия)	SRM 919 (www.nist.gov)	CRM BAM Y009  (CMC, [103])	-	CRM GBW06103a (CMC)	CRM 104-02-001 (www.english.kriss.re.kr)	-	ГСО 4391-88 [99]
	Калий хлористый (хлорид калия)	SRM 999 (www.nist.gov)	CRM BAM Y010 (CMC)	CRM A05 (CMC)	CRM GBW06109 (CMC)	-	-	-
Комплексонометрия	Трилон Б (динариевая соль этилендиамина-тетрауксусной кислоты)	-	-	-	CRM GBW06102 (CMC)	-	-	ГСО 2960-84 [99]
	Нитрат свинца	-	CRM BAM (CMC)	-	-	-	-	-

образцов состава высокочистых веществ для включения в состав эталона нами был проведен анализ указанных веществ на предмет соответствия требованиям, предъявляемым к исходным веществам, с учетом их преимуществ и недостатков.

Для реакций нейтрализации в титриметрии в качестве исходного вещества широко используются для алкалометрии бифталат калия, бензойная кислота, амидосерная (сульфаминовая) кислота, для ацидиметрии - натрий углекислый, трис(гидроксиметил)-аминометан.

Бифталат калия сравнительно легко получить в чистом виде, он имеет высокую эквивалентную массу, хорошо растворим в воде, не гигроскопичен, устойчив при нагревании до 135 °С. Недостатком этого вещества является то, что конечную точку титрования с большой точностью можно определить только при отсутствии углекислого газа [106].

Бензойная кислота может быть получена с высокой степенью чистоты - 99,997 % и выше, но в качестве первичного стандарта не рекомендуется в связи с трудностями контроля потерь за счет ее летучести [106].

Амидосерная (сульфаминовая) кислота пригодна в качестве первичного стандарта, однако промышленность не изготавливает ее с необходимой степенью чистоты, поэтому необходимо применение дополнительной очистки лабораторными методами [106]. В работе [102] приведены оптимальные условия сушки и измельчения амидосерной кислоты перед использованием.

Натрий углекислый рекомендован для применения в качестве первичного стандарта для установления титра кислот Комитетом по аналитическим методам Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) [101].

Трис(гидроксиметил)аминометан, по данным [107], неоднократно предлагался для использования в качестве первичного стандарта для установления титра кислот, однако авторы отмечают, что часто качество этого реактива не удовлетворяет предъявляемым требованиям - его кристаллы содержат большое количество маточного раствора, достигающее 0,7 %.

Для реакции окисления-восстановления применяют бихромат калия, оксид мышьяка (III), натрий щавелевокислый и др. Бихромат калия удовлетворяет практически всем требованиям, предъявляемым к СО. Недостатком бихромата калия является то, что скорость протекания некоторых реакций с его участием недостаточно высока [98].

Оксид мышьяка (III) является сильным восстановителем, рекомендован для определения следов гидропероксидов, но при всех его преимуществах для применения в окислительно-восстановительных реакциях он является сильнейшим ядом [104].

Для реакций комплексообразования широко применяют этилендиаминтетрауксусную кислоту и ее динатриевую соль (трилон Б), образующие со многими катионами металлов

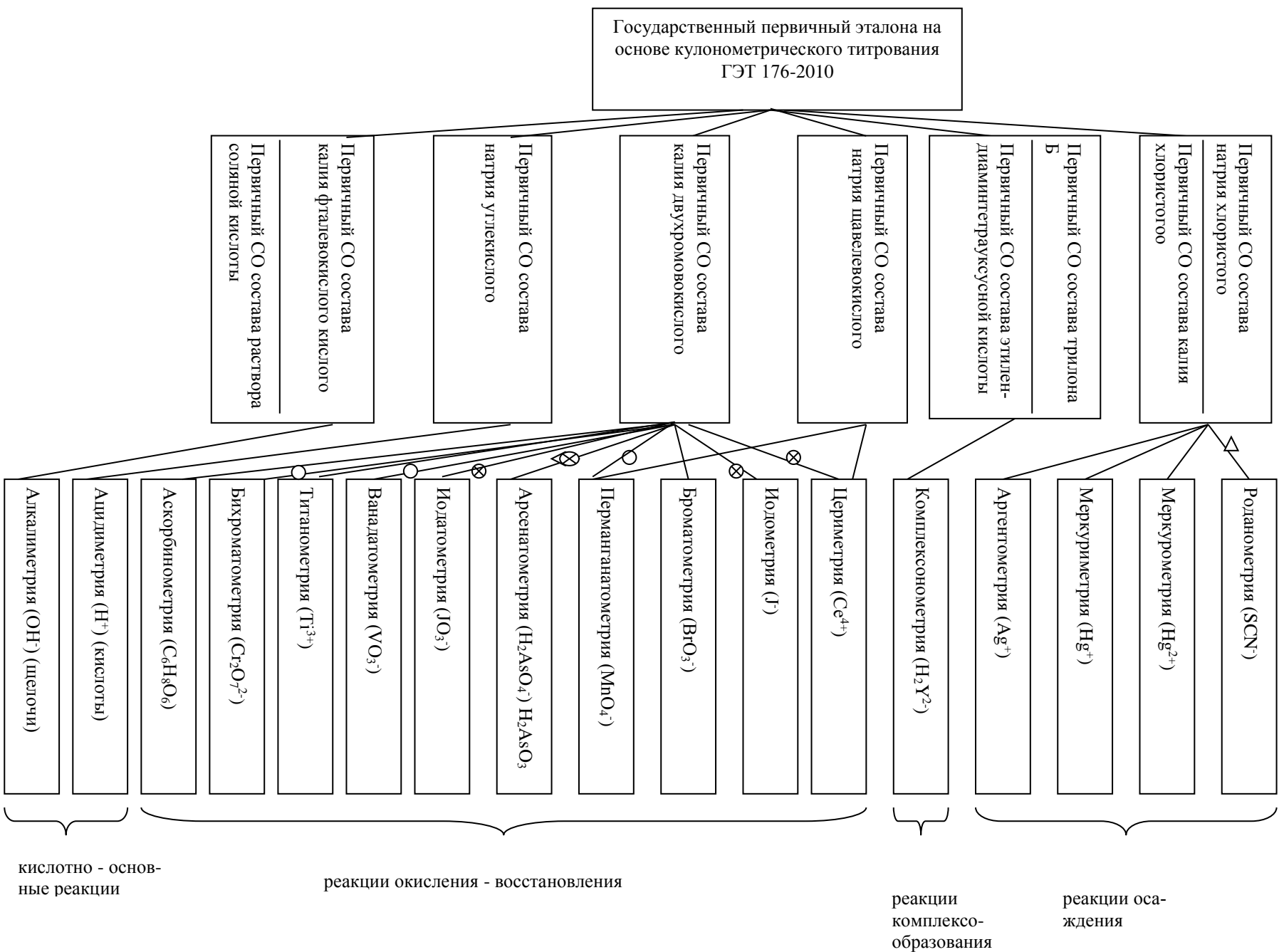
прочные комплексные соединения по стехиометрично протекающим реакциям [98, 104]. Трилон Б по своим свойствам соответствует большинству требований, предъявляемых к исходным веществам. Недостатком трилона Б является его некоторая гигроскопичность, что требует хранения соли в эксикаторе или предварительного просушивания перед применением, но наличие в структурной формуле кристаллогидрата соли двух молекул воды не позволяет проводить сушку соли при температуре (105 – 110) °С без частичной потери кристаллизационной воды. Согласно [108] поверхностную влагу можно устранить путем сушки реактива при температуре не выше 80 °С и относительной влажности 50 % в течение 4-х суток. Этилендиаминтетрауксусная кислота в отличие от ее динатриевой соли не содержит химически связанной воды, и, высушенная при 150 °С, имеет постоянный состав [104], однако она практически не растворима в воде, что требует проведения специальной процедуры растворения в присутствии щелочи, и как следствие, обуславливает необходимость ввода пробы в ячейку для кулонометрического титрования в виде раствора. Нитрат свинца применяют для установления титра растворов этилендиаминтетрауксусной кислоты и трилона Б, для этой цели также используют и чистые металлы (цинк, медь, никель) [105].

Реакции осаждения имеют сравнительно ограниченное применение, поскольку большинство их не отвечают основным требованиям, предъявляемым к титриметрическим реакциям: скорости протекания реакции, адекватности стехиометрических соотношений реагирующих веществ и возможности точной фиксации конечной точки титрования. В подавляющем большинстве данный тип реакции используется для точных определений ионов серебра и ртути (аргентометрия, меркуриметрия и меркурометрия). В реакциях осаждения используют натрий хлористый и калий хлористый. Эти вещества удовлетворяют требованиям, предъявляемым к исходным веществам, и широко применяются за рубежом в качестве первичных СО.

По результатам проведенного анализа было принято решение включить в состав эталона шесть типов ранее созданных с применением УВТ стандартных образцов состава чистых химических веществ: калий фталевокислый кислый, натрий углекислый, калий двуххромовокислый, натрий щавелевокислый, трилон Б и натрий хлористый – и разработать три новых типа СО: этилендиаминтетрауксусной кислоты, хлорида калия и хлороводородной кислоты. Стандартный образец состава хлороводородной (соляной) кислоты позволит хранить и передавать от эталона единицу молярной концентрации компонента, кроме того раствор соляной кислоты широко применяют в титриметрии в качестве титранта. Разработке новых типов СО посвящена Глава 5 настоящей диссертации.

На рис. 2.9 приведена схема использования первичных стандартных образцов состава чистых химических веществ, включенных в состав эталона, в титриметрическом анализе.

Рис. 2.9 Схема использования первичных стандартных образцов состава чистых химических веществ в титриметрическом анализе



Установление концентрации титрантов через:  
 ○ - соль Мора; △ - серебро азотнокислос; ⊗ - натрий серноватистокислый; ◇ - калий марганцовокислый.

## 2.8 Методики воспроизведения единиц величин на эталоне

Неотъемлемой составной частью эталона являются также методики воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонента в стандартных образцах состава чистых химических веществ, перечисленных в разделе 2.7. Методика воспроизведения единиц величин на эталоне представляет собой документ, включающий методику измерений величины (величин) в конкретном веществе (стандартном образце) и методику оценки неопределенности результата измерений.

Разработка методики измерений методом кулонометрического титрования является многоэтапным исследовательским процессом, включающим в себя выбор аналитической реакции, материала, формы и площади генераторных электродов, состава и концентрации фоновых электролитов, способа индикации конечной точки титрования и оптимальных значений таких параметров, как силы генераторного тока, режима предварительного/заключительного титрований, массы навески. Принципы, необходимые условия, практические подходы к выбору параметров методик измерений методом кулонометрического титрования изложены в литературном обзоре (Глава 1) настоящей диссертации.

При разработке методик воспроизведения единиц величин на эталоне автор опирался на методики измерений, входящих в состав УВТ, и научно-исследовательские отчеты ФГУП «УНИИМ» [109-111]. В связи с изменением конструкции кулонометрической ячейки и появлением новых высокоточных средств измерений в составе созданного эталона по сравнению с УВТ 14-А-81 потребовалось пересмотреть и актуализировать существовавшие методики измерений в части выбора формы и площади генераторных электродов (в некоторых случаях), оптимальных значений силы генераторного тока и режимов предварительного/заключительного титрований. Форму и площадь генераторных электродов выбирали, сравнивая два-три подходящих электрода, имеющихся в наличии, с учетом оптимальных значений плотности тока. Пример результатов сравнения двух электродов при измерении массовой доли бифталата калия приведен в таблице 2.2.

Процедура предварительного титрования была введена в методики впервые. Проведение предварительного титрования позволяет, во-первых, минимизировать влияние электроактивных примесей, возможно, присутствующих в электролите, а во-вторых, свести неопределенность нахождения конечной точки титрования практически к неопределенности математической обработки кривых титрования. При этом неопределенность за счет несовпадения точки эквивалентности и точки перегиба кривой титрования, свойственная классической титриметрии, исключается за счет проведения двух практически идентичных процедур (предварительного и заключительного титрований) в начале и конце измерения.

При выборе режима предварительного и заключительного титрований (то есть титрований малыми порциями количества электричества) руководствовались общим принципом, чтобы эти стадии были максимально идентичны друг другу в плане единообразного определения конечной точки титрования, при этом стремились к тому, чтобы доля количества электричества, затраченного на эти стадии, была наименьшей для получения меньшей неопределенности результата измерений содержания компонента в веществе.

Для решения задачи выбора оптимальных значений генераторного тока и временных интервалов его пропускания при предварительном и заключительном титрованиях были проведены теоретические расчеты зависимости стандартной неопределенности измерения количества электричества, оцениваемой по типу В, от значений генераторного тока и времени с целью выбора комбинации значений этих величин, дающее минимальное значение неопределенности.

Как уже было сказано выше, предварительное и заключительное титрование проводили, пропуская заряд (количество электричества) малыми порциями. Для расчетов было выбрано четыре значения генераторного тока (1,5; 3; 5; 10 мА) и 10 значений времени генерирования порции заряда (1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30 с) и для каждой комбинации значений генераторного тока и времени были выполнены расчеты стандартной неопределенности типа В измерения количества электричества. График, представленный на рис. 2.10, демонстрирует зависимость значения относительной стандартной неопределенности типа В измерения количества электричества  $u_B(Q)$  от значений  $I$  и  $t$ . По графику видно, что минимальные значения неопределенности  $u_B(Q)$  порядка 0,003 % могут быть получены при комбинации значений генераторного тока от 1,5 до 10 мА и интервалов времени от 10 до 30 с. С уменьшением значений временных интервалов с 10 до 1 с значения неопределенности  $u_B(Q)$  начинают стремительно увеличиваться с 0,003 % до 0,029 %. Общеизвестно, что чем меньшая доля количества электричества затрачена на предварительное и заключительное титрование, тем меньше вклад неопределенности этих этапов в суммарную стандартную неопределенность результата измерений методом кулонометрического титрования. При этом единичная порция количества электричества должна вызывать такие изменения индикаторного сигнала, которые способна зарегистрировать индикаторная система.

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



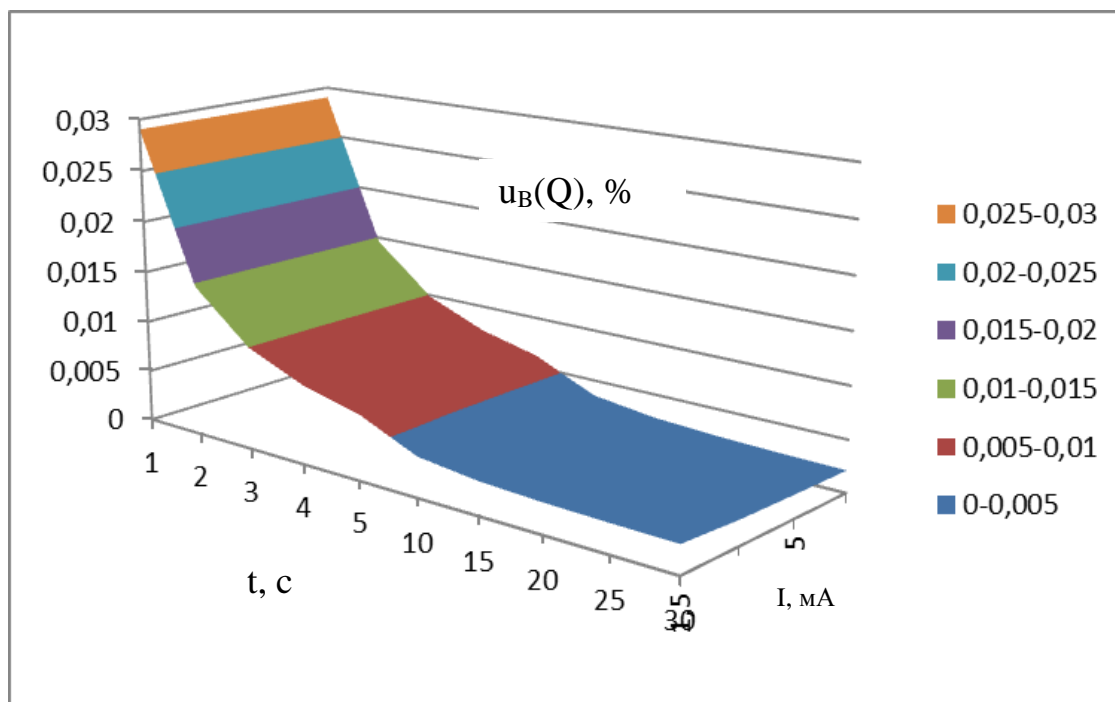


Рисунок 2.10 - Зависимость значений относительной стандартной неопределенности типа В измерения количества электричества  $u_B(Q)$  от значений генераторного тока ( $I$ ) и интервалов времени ( $t$ )

Также были выполнены расчеты с целью выяснить, каким образом выгоднее с точки зрения получаемого значения неопределенности  $u_B(Q)$  пропускать заданное количество электричества – малым током в течение большего интервала времени или большим током в течение короткого интервала времени. Для выполнения расчетов были взяты экспериментальные значения количества электричества, пропущенные на стадиях предварительного, заключительного и основного титрований на примере измерений массовой доли бифталата калия, – это 20 мКл, 30 мКл и 94 Кл соответственно. Для предварительного и заключительного титрований расчеты стандартной неопределенности типа В измерения количества электричества проводили для четырех выбранных значений генераторного тока (1,5; 3; 5; 10 мА), значения времени получены расчетным путем из уравнения (2.2). На основе этих данных построены графики, представленные на рисунках 2.11, 2.12 и 2.13 соответственно.

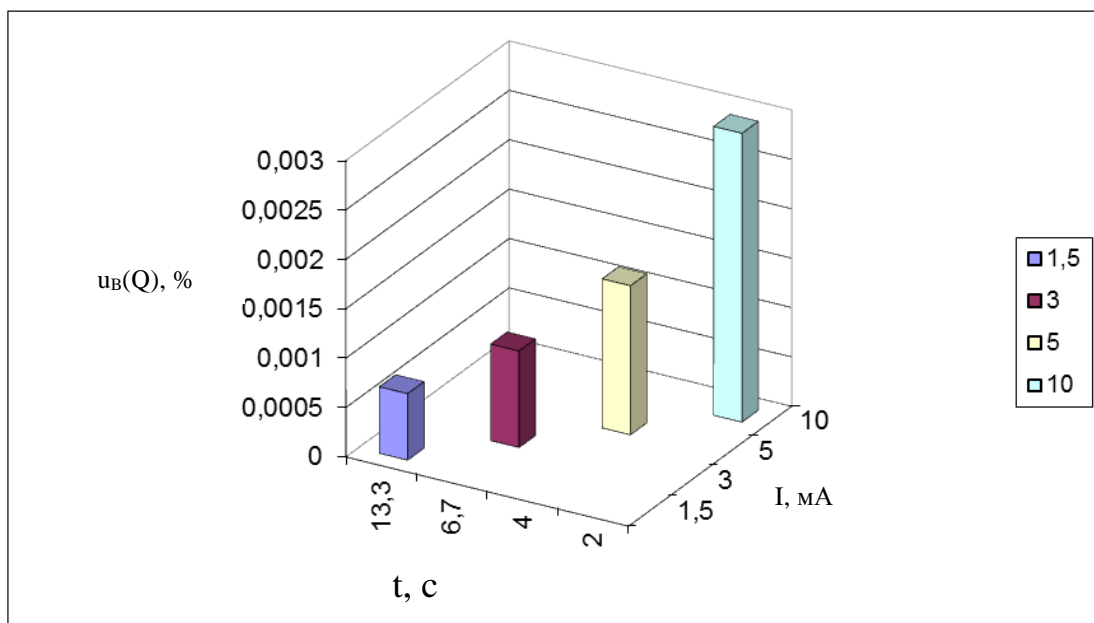


Рисунок 2.11 - Зависимость значений относительной стандартной неопределенности типа В измерения количества электричества  $u_B(Q)$  от значений генераторного тока ( $I$ ) и интервалов времени ( $t$ ) при пропускании заданного количества электричества  $Q=20$  мКл

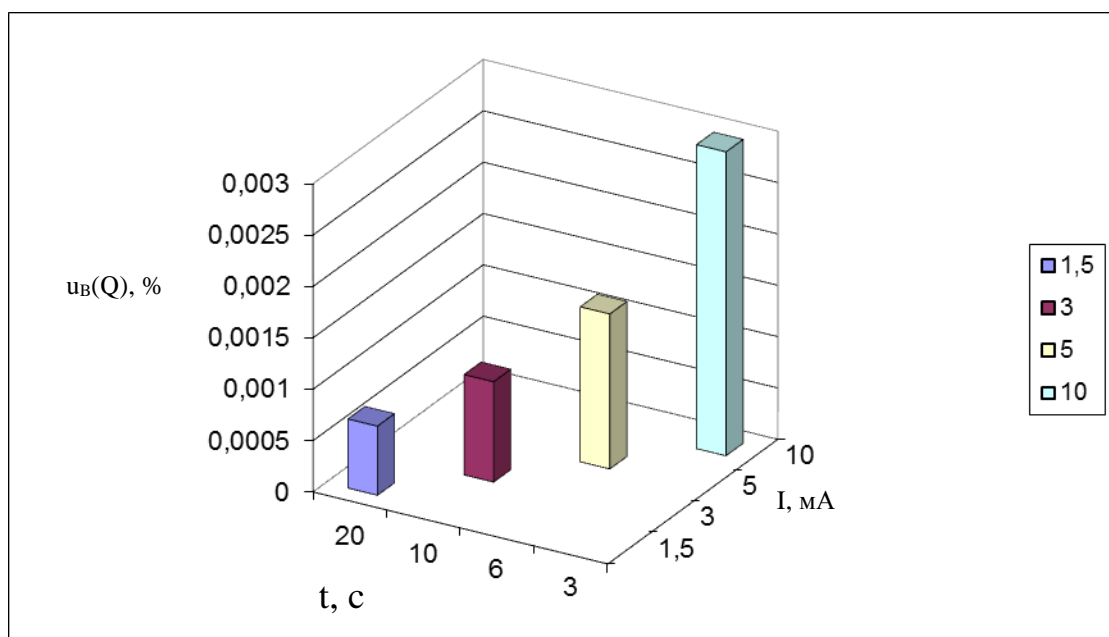


Рисунок 2.12 - Зависимость значений относительной стандартной неопределенности типа В измерения количества электричества  $u_B(Q)$  от значений генераторного тока ( $I$ ) и интервалов времени ( $t$ ) при пропускании заданного количества электричества  $Q=30$  мКл

На рисунках 2.11 и 2.12 видно, что при пропускании заданного количества электричества (20 и 30 мКл) меньшее значение неопределенности  $u_B(Q)$  (0,00067 % и 0,00088 %) соответствует режиму пропускания током 1,5 мА в течение временного интервала 13,3 с и 20 с соответственно. Следовательно, в общем случае оптимальным режимом проведения предва-

рительного и заключительного титрований является пропускание количества электричества минимальным током 1,5 мА в течение большего временного интервала.

Аналогичным образом была проанализирована зависимость неопределенности  $u_B(Q)$  от режима пропускания количества электричества при основном титровании. Для титрования навески бифталата калия массой 0,5 г на этапе основного титрования пропускают около 94 Кл.

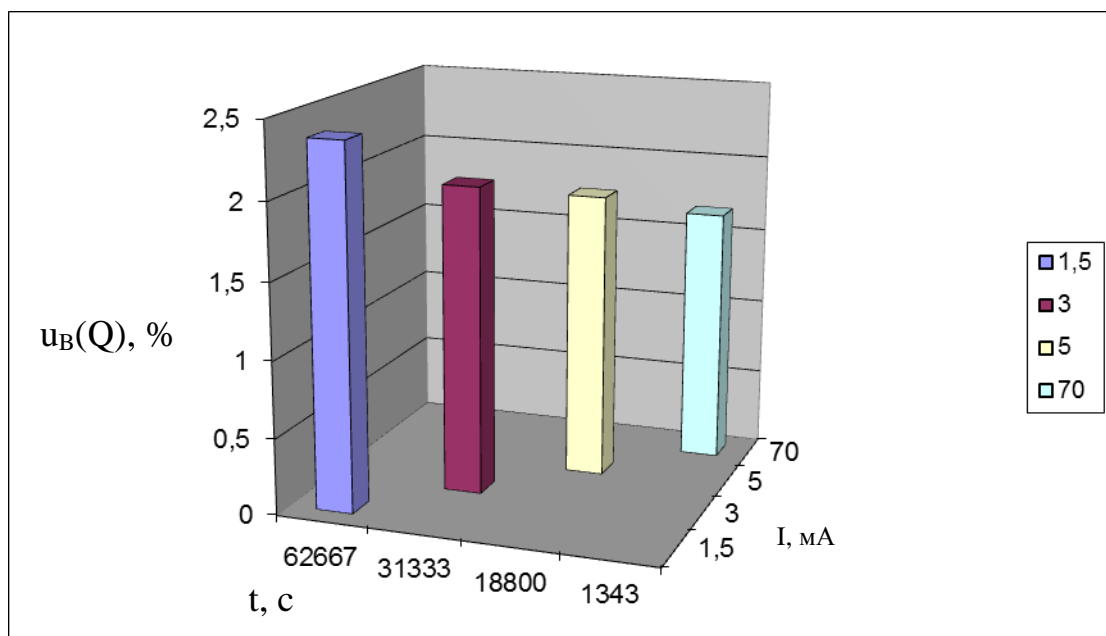


Рисунок 2.13 - Зависимость значений относительной стандартной неопределенности типа В определения количества электричества  $u_B(Q)$  от значений генераторного тока ( $I$ ) и интервалов времени ( $t$ ) при пропускании заданного количества электричества  $Q=94$  Кл

На рис. 2.13 видно, что наименьшая неопределенность  $u_B(Q)=1,67$  % соответствует режиму пропускания током 70 мА в течение времени 1343 с. Следовательно, оптимальным режимом пропускания количества электричества на этапе основного титрования является пропускание максимально возможным током в течение более короткого интервала времени, значение которого рассчитывается по закону Фарадея. При этом максимальное значение генераторного тока  $I$  будет зависеть от плотности тока  $j$  и значения предельного тока вспомогательного реагента (см. Главу 1).

Методики оценки неопределенности результата измерений, входящие в методики воспроизведения единиц величин на эталоне, для всех СО, включенных в состав эталона, были разработаны впервые. Основные подходы к оценке неопределенности соответствуют международным требованиям, изложенным в [112], и более подробно описаны в Главе 3.

## 2.9 Выводы по главе 2

1 Разработана новая кулонометрическая ячейка, обладающая следующими преимуществами:

-меньшими размерами рабочей, промежуточной и вспомогательной камер, что привело к повышению чувствительности системы индикации конечной точки титрования и, как следствие уменьшение неопределенности, обусловленной фиксацией конечной точки титрования в 1,5 раза;

- возможностью продувки аргоном всех трех камер ячейки: рабочей, промежуточной и вспомогательной – что сводит к минимуму возможную погрешность результата измерения за счет мешающего влияния углекислого газа воздуха при кислотно-основных реакциях и кислорода воздуха при окислительно-восстановительных реакциях;

- возможностью вытеснения электролита и промывания промежуточной камеры для уменьшения электромиграции определяемых ионов, реализуемого при помощи автоматической бюретки TITRONIC 110 Plus.

2 Показано, что использование новой ячейки для кулонометрического титрования при выполнении измерений массовой доли основного компонента в стандартном образце состава бифталата калия привело к уменьшению неопределенности типа А в 2 раза по сравнению с аналогичной характеристикой установки УВТ 14-А-81.

3 Обоснован выбор средств измерений для включения в состав разрабатываемого эталона. Созданы основные блоки разрабатываемого эталона: блок измерения массы, блок задания, поддержания и измерения количества электричества, блок регистрации индикаторного сигнала, в котором реализованы два метода индикации точки конца титрования: потенциометрический и амперометрический метод с двумя поляризуемыми электродами.

4 Разработана математическая модель процесса выполнения измерений массовой доли основного компонента методом кулонометрического титрования и построения кривых титрования с нахождением КТТ потенциометрическим методом на примере бифталата калия и амперометрическим методом с двумя поляризуемыми электродами на примере бихромата калия. Разработана программа сбора и обработки данных измерений массовой доли основного вещества методом кулонометрического титрования с построением кривых титрования и нахождением конечной точки титрования.

5 Проведен анализ номенклатуры первичных стандартных образцов состава высокоочищенных веществ, выпускаемых разными странами с использованием метода кулонометрического титрования. Составлен перечень СО для включения в состав разрабатываемого эталона в качестве средств хранения и передачи единиц величин, воспроизводимых эталоном.

6 Для стандартных образцов, входящих в состав эталона, разработаны методики воспроизведения единиц величин на эталоне, включающие методики измерений и методики оценки неопределенности результатов измерений. Существовавшие методики измерений пересмотрены и актуализированы: проведены исследования по выбору формы и площади генераторных электродов, впервые введена процедура предварительного титрования, на основании расчетов сделаны рекомендации по выбору оптимальных значений силы генераторного тока и режимов предварительного/заключительного титрований.

## Глава 3. Исследование метрологических характеристик эталона

### 3.1 Оценивание результатов измерений в терминах неопределенности

Подписанное в 1999 г. Россией «Соглашение о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами» [91] накладывает требования к повышению точности результатов измерений, получаемых с использованием национальных эталонов, и представлению их в установленных единицах с использованием терминологии неопределенности.

В настоящее время разработкой международных нормативных документов по оцениванию результатов измерений занимается Объединенный Комитет по Руководствам в Метрологии (ОКРМ), возглавляемый директором Международного Бюро Мер и Весов (BIPM). ОКРМ был создан BIPM совместно с Международной электротехнической комиссией (IEC), Международной федерацией клинической химии и лабораторной медицины (IFCC), Международной кооперацией по аккредитации лабораторий (ILAC), Международной организацией по стандартизации (ISO), Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC), Международным союзом по теоретической и прикладной физике (IUPAP) и Международной организацией по законодательной метрологии (OIML). ОКРМ разработал серию документов под общим названием «Оценивание данных измерений», в которой основополагающим документом является «Руководство по выражению неопределенности измерений» (“Guide on uncertainty of measurement” - GUM) [114]. Коротко изложим основные принципы и подходы этого документа.

Неопределенность измерения - это «неотрицательный параметр, характеризующий рассеяние значений величины, приписываемых измеряемой величине на основании используемой информации» [115]. Моделью измерения называют правило по преобразованию численного значения в соответствующее значение измеряемой величины. Данные, которые необходимы модели для того, чтобы определить измеряемую величину, известны как входные величины в модели измерений. На правило или модель часто ссылаются, как на функциональную зависимость. Выходной величиной в модели измерений является измеряемая величина. Знание о входной величине  $X_i$  в модели измерений выводится из повторных значений показаний (оценивание неопределенности по типу A), или основываясь на научном заключении или другой информации, касающейся возможных значений величины (оценивание неопределенности по типу B) [114, 115].

Основные этапы оценивания неопределенности включают в себя

- а) задание выходной величины  $Y$  (измеряемой величины),
- б) нахождение входных величин, от которых зависит  $Y$ ,
- в) разработка модели измерений, соотносящей  $Y$  с входными величинами,

г) приписывание распределения вероятностей — Гаусса, прямоугольного и т. д. — входным величинам (или совместного распределения вероятностей для тех входных величин, которые не являются независимыми) на основе доступного знания,

д) вычисление оценки  $u$  величины  $Y$ ,

е) вычисление стандартного отклонения величины  $Y$  в виде стандартной неопределенности  $u(y)$ ,

ж) вычисление интервала охвата, содержащего  $Y$  с заданной вероятностью охвата [113].

## 3.2 Оценивание неопределенности результатов измерений с применением эталона

### 3.2.1 Общие положения

В соответствии с описанным выше алгоритмом была проведена оценка неопределенности результатов измерений, получаемых методом кулонометрического титрования с применением эталона.

Выходными (измеряемыми) величинами являются: массовая доля, молярная доля, массовая концентрация или молярная концентрация компонента. В общем виде обозначим выходную величину как  $Y$ . Входные величины, от которых зависят выходные (измеряемые) величины, приведены на рис. 3.1. в виде диаграммы «причина – следствие». Данная диаграмма составлена на основе анализа измерительного процесса методом кулонометрического титрования с применением ГПЭ, а также научно-технической литературы и информации о достижениях в области кулонометрического титрования зарубежных метрологических институтов.

Моделью измерений для конкретной измеряемой величины является одно из уравнений (2.5 – 2.8).

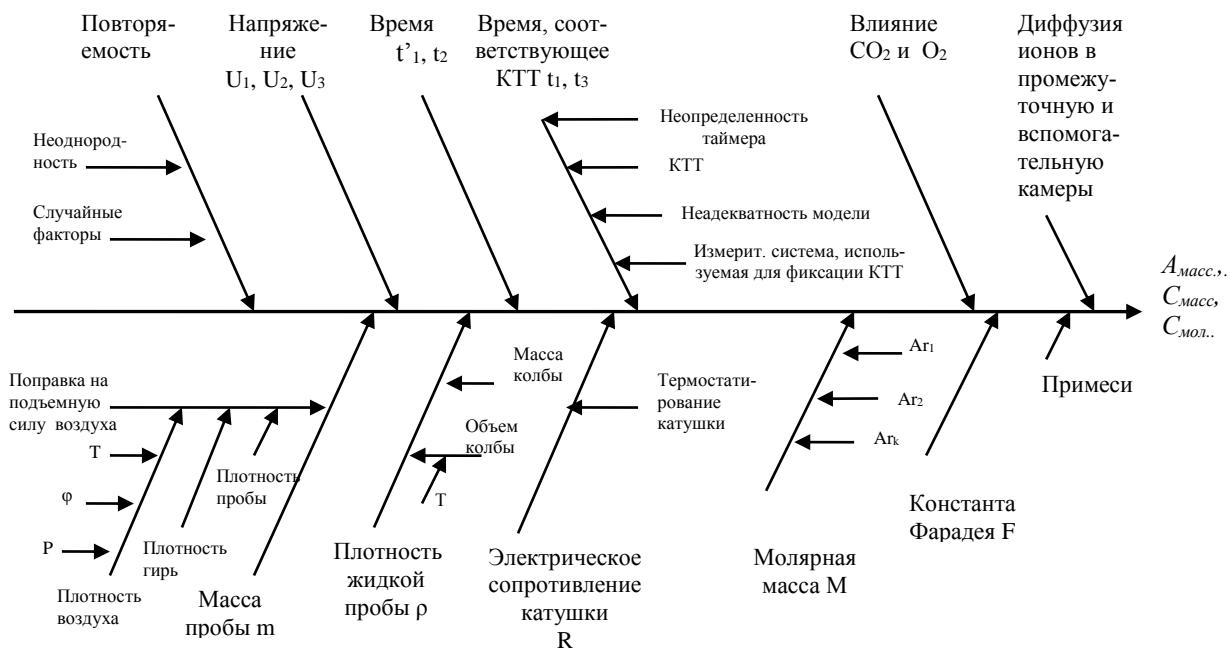
### 3.2.2 Стандартная неопределенность типа А, $u_A$

Стандартную неопределенность типа А,  $u_A$ , характеризующую случайный разброс результатов измерений выходной величины  $Y$ , рассчитывали как среднее квадратическое отклонение среднего значения по  $n$  измерениям по формуле

$$u_A = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}, \quad (3.1)$$

где  $Y_i$  –  $i$ -тый результат измерений выходной величины;

$\bar{Y}$  – среднее арифметическое значение выходной величины по серии из  $n$  измерений.



Примечание: Т, φ, Р – условия окружающей среды: температура воздуха, относительная влажность воздуха и атмосферное давление, соответственно.

**Рис.3.1** Диаграмма факторов, влияющих на точность измерений с применением государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010

### 3.2.3 Стандартная неопределенность типа В, $u_B$

Стандартную неопределенность типа В,  $u_B$ , оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных взвешиванием пробы ( $m$ ), измерением падения напряжения генерирования ( $U_1, U_2, U_3$ ) на катушке сопротивления ( $R$ ), определением времени титрования ( $t'_1, t_1, t_2, t_3$ ), плотности раствора определяемого вещества ( $\rho$ ) (для жидких проб), молярной массы ( $M$ ) (для выходных величин  $A_{масс.}$  и  $C_{масс.}$ ) и константы Фарадея ( $F$ ), влиянием углекислого газа, кислорода и диффузией определяемого компонента в промежуточную камеру по формуле

$$u_B = \sqrt{\sum_{j=1}^l \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right)^2} \cdot u^2(x_j) = \sqrt{\sum_{j=1}^l c^2(x_j) \cdot u^2(x_j)} \quad (3.2)$$

где  $x_i$  - оценка  $j$ -ой входной величины, вносящей вклад в стандартную определенность, оцениваемую по типу В;

$u(x_j)$  – стандартная неопределенность оценки  $j$ -ой входной величины;

$c(x_j)$  – коэффициенты чувствительности, описывающие изменение выходной величины  $Y$  при изменении  $j$ -ой входной величины. Коэффициенты чувствительности  $c(x_j)$  для каждой входной величины  $x_j$ , вносящей вклад в  $u_B$ , определяли как частные производные модели измерений – одного из уравнений (2.5 – 2.8). Для расчета численных значений коэффициентов чувствительности использовали соответствующие экспериментальные данные, усредненные по серии измерений выходной величины  $Y$ . Ниже в качестве примера



приведены коэффициенты чувствительности для каждой  $x_j$ , входящей в уравнение расчета молярной концентрации хлороводородной кислоты (2.7):

$$c(U_1) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial U_1} = \frac{t'_1 - t}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \quad (3.3)$$

$$c(t'_1) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial t'_1} = \frac{U_1}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \quad (3.4)$$

$$c(t_1) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial t_1} = -\frac{U_1}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \quad (3.5)$$

$$c(U_2) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial U_2} = \frac{t_2}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \quad (3.6)$$

$$c(t_2) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial t_2} = \frac{U_2}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \quad (3.7)$$

$$c(U_3) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial U_3} = \frac{t_3}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \quad (3.8)$$

$$c(t_3) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial t_3} = \frac{U_3}{z \cdot F \cdot (m / \rho) \cdot R} \quad (3.9)$$

$$c(\rho) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial \rho} = \frac{U_1(t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3}{z \cdot F \cdot m \cdot R} = \frac{C_{\text{мол.}}}{\rho} \quad (3.10)$$

$$c(m) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial m} = -\frac{(U_1(t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3) \cdot \rho}{z \cdot F \cdot m^2 \cdot R} = -\frac{C_{\text{мол.}}}{m} \quad (3.11)$$

$$c(F) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial F} = -\frac{(U_1(t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3) \cdot \rho}{z \cdot F^2 \cdot m \cdot R} = -\frac{C_{\text{мол.}}}{F} \quad (3.12)$$

$$c(R) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial R} = -\frac{(U_1(t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3) \cdot \rho}{z \cdot F \cdot m \cdot R^2} = -\frac{C_{\text{мол.}}}{R} \quad (3.13)$$

$$c(f_i) = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial f_{\text{CO}_2}} = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial f_{\text{O}_2}} = \frac{\partial C_{\text{мол.}}}{\partial f_{\text{dif}}} = C_{\text{мол.}} \quad (3.14)$$

### 3.2.3.1 Стандартная неопределенность независимых входных величин

Стандартные неопределенности  $u_B(x_j)$  для независимых входных величин таких, как напряжение генерирования  $U_1, U_2, U_3$ , время генерирования  $t'_1, t_2$ , сопротивление катушки  $R$ , константа Фарадея  $F$ , оценивали по формуле

$$u_B(x_j) = \frac{U(x_j)}{k}, \quad (3.15)$$

где  $U(x_j)$  – расширенная неопределенность средства измерений (СИ)  $j$ -той входной величины в абсолютной форме (из сертификата калибровки данного СИ);

$k$  – коэффициент охвата, указанный в сертификате калибровки данного СИ.

В случае отсутствия данных о расширенной неопределенности СИ и используемом коэффициенте охвата для расчета  $u_B(x_j)$  по формуле (3.3), применяют следующий подход.

Согласно [94], наиболее распространенный способ формализации неполного знания о значении величины заключается в постулировании равномерного закона распределения возможных значений этой величины в указанных (нижней  $b_{j-}$  и верхней  $b_{j+}$ ) границах для  $j$ -ой входной величины. При этом стандартную неопределенность, оцениваемую по типу В, рассчитывают по формуле (3.15), а для симметричных границ – по формуле (3.16)

$$u_B(x_j) = \frac{b_{j+} - b_{j-}}{2\sqrt{3}} \quad (3.16)$$

$$u_B(x_j) = \frac{b_j}{\sqrt{3}}, \quad (3.17)$$

где за численное значение симметричных границ  $b_j$  входной величины принимали значение абсолютной погрешности средства измерения, используемого для измерения данной входной величины, указанное в его технической документации или свидетельстве о поверке.

Стандартную неопределенность определения константы Фарадея  $u_B(F)$  также оценивали по формуле (3.15) с использованием справочных данных [116].

3.2.3.2 Стандартные неопределенности входных величин, зависящих от дополнительных факторов

Стандартные неопределенности  $u(x_j)$  входных величин, зависящих от дополнительных факторов (масса пробы  $m$ , плотность жидкой пробы  $\rho$ , время, соответствующее КТТ -  $t_1$  и  $t_3$ ), оценивали как комбинацию составляющих от источников в соответствии со схемой (см. рис. 3.2) и рекомендациями [112] по алгоритму, приведённому в разделе 3.1.

3.2.3.2.1 Масса пробы

Масса пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха выражается уравнением [117]

$$m = m' + m' \cdot d_{\text{возд.}} \cdot \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right), \quad (3.18)$$

где  $m$  – масса тела в вакууме, г;

$m'$  – масса тела в воздухе, г;

$d_{\text{возд.}}$  – плотность воздуха, г/см<sup>3</sup>;

$d$  – плотность взвешиваемого тела, г/см<sup>3</sup>;

$d_0$  – плотность разновесов, г/см<sup>3</sup> (для стандартных стальных гирь, используемых в весах,  $d_0 = 8$  г/см<sup>3</sup>).

Плотность воздуха определяют по формуле

$$d_{\text{возд.}} = \frac{0,001293 \cdot (P - K)}{(1 + 0,00367 \cdot T) \cdot 760}, \quad (3.19)$$

где  $P$  – атмосферное давление, мм. рт. ст.;  
 $K$  – поправка, определяющаяся влажностью воздуха;  
 $T$  – температура воздуха, °С.

Величину  $K$  вычисляют по формуле

$$K = 0,0038 \cdot H \cdot P^t_{\text{воды}}, \quad (3.20)$$

где  $H$  – относительная влажность воздуха, %;  
 $P^t_{\text{воды}}$  – упругость паров воды при данной температуре  $t$  °С, мм рт. ст.

Подставляя выражения для переменных из (3.19) и (3.20) в уравнение (3.18), получали модель измерений для массы пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха

$$\begin{aligned} m &= m' + m' \cdot \frac{0,001293 \cdot (P - 0,0038 \cdot H \cdot P^t_{\text{воды}})}{(1 + 0,00367 \cdot T) \cdot 760} \cdot \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right) = \\ &= m' + m' \cdot \frac{0,001293 \cdot P - 0,0000049134 \cdot H \cdot P^t_{\text{воды}}}{760 + 2,7892 \cdot T} \cdot \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right) \end{aligned} \quad (3.21)$$

Коэффициенты чувствительности  $c(l_j)$  находили как частные производные уравнения (3.21) по каждой из входных величин  $l_j$ , подставляя усредненные численные значения по данным трех экспериментов.

Стандартные неопределенности  $u(l_j)$  для входных величин  $m'$ ,  $P$ ,  $H$ ,  $T$  оценивали по формуле (3.15).

Стандартные неопределенности  $u(l_j)$  для входных величин  $P^t_{\text{воды}}$ ,  $d$ ,  $d_0$ , которые являются справочными данными, оценивали по формуле (3.17), где за численное значение симметричных границ  $b_j$  входной величины принимали сведения о погрешности справочных данных, либо в случае отсутствия таких сведений, дискретность, с которой представлены справочные данные.

Суммарную стандартную неопределенность типа В измерения массы пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха  $u_B(m)$  рассчитывали по формуле (3.2).

### 3.2.3.2.2 Плотность пробы

Плотность пробы входит в уравнения измерений двух величин, воспроизводимых эталоном – массовой и молярной концентрации компонента (2.7-2.8).

Суммарную стандартную неопределенность типа В измерения плотности жидкой пробы  $u_B(\rho)$  оценивали по алгоритму, описанному в разделе 3.1, используя в качестве модели измерений уравнение

$$\rho = \frac{m_{\kappa+p} - m_{\kappa}}{V_{\kappa}}, \quad (3.22)$$

где  $m_{к+p}$  – масса колбы с раствором определяемого вещества с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г;

$m_k$  – масса пустой колбы с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г;

$V_{к_i}$  – объем колбы, измеренный при температуре  $t=20$  °С, см<sup>3</sup>.

Далее дифференцируя уравнение (3.22) по каждой из входных величин  $l_j$ , находили коэффициенты чувствительности  $c(l_j)$ .

Стандартные неопределенности  $u(l_j)$  для входных величин  $m_{к+p}$  и  $m_k$  оценивали по формуле (3.15). Стандартную неопределенность объема колбы  $u(V_{к_i})$  рассчитывали по формуле (3.17), где за численное значение симметричных границ  $b_j$  входной величины принимали допустимую погрешность использованной мерной колбы по ГОСТ 1770 [118].

Суммарную стандартную неопределенность типа В измерения плотности жидкой пробы  $u_B(\rho)$  рассчитывали по формуле (3.2).

### 3.2.3.2.3 Молярная масса

Молярная масса входит в уравнения измерений массовой доли (2.5) и массовой концентрации компонента (2.7).

Стандартную неопределенность  $u(M)$  молярной массы анализируемого вещества рассчитывали в соответствии с рекомендациями [119] по формуле

$$u(M) = \sqrt{\sum_{i=1}^l (j \cdot u_i(Ar_i))^2} \quad (3.23)$$

где  $u_i(Ar_i)$  – стандартная неопределенность оценки атомной массы  $i$ -того элемента в составе молекулы определяемого вещества, получаемая делением на  $\sqrt{3}$  данных IUPAC по неопределенности  $i$ -того элемента [120];

$j$  – число атомов  $i$ -того элемента в составе молекулы определяемого вещества.

### 3.2.3.2.3 Время, соответствующее КТТ

В соответствии с диаграммой, приведенной на рис. 3.1, неопределенность нахождения значений времени, соответствующих конечным точкам предварительного и заключительного титрований  $t_1$  и  $t_3$ , зависит от четырех факторов: неопределенности средства измерения времени (таймера); несовпадения точки эквивалентности с точкой перегиба функции (на диаграмме обозначена как КТТ); несовпадения функции, построенной по экспериментально полученным точкам, с ее математическим выражением (неадекватность математической модели); неопределенности индикаторной системы, то есть средств измерений, используемых для регистрации индикаторного сигнала.

В Главе 2 в уравнениях (2.9 – 2.13) приведены математические модели и способы расчета значений времени, соответствующих КТТ, для потенциометрического и биамперометрического методов нахождения КТТ.

Для оценки неопределенности  $u_B(t_1)$  и  $u_B(t_3)$  был использован алгоритм, основанный на принципах метода наименьших квадратов, справедливый для обоих способов нахождения КТТ.

Рассмотрим алгоритм оценки неопределенности  $u_B(t_1)$  и  $u_B(t_3)$  применительно к потенциометрическому методу нахождения КТТ. Напомним, что значения времени, соответствующие потенциометрически определяемой КТТ, находят по формуле

$$t = -\frac{b}{a} \quad (3.24)$$

В формулах (2.9-2.11) и (3.24) индексы при  $t$  опущены, эти формулы одинаково справедливы для  $t_1$  и  $t_3$ .

Рассчитывали средние квадратические отклонения коэффициентов  $a$  и  $b$ ,  $S(a)$  и  $S(b)$  соответственно, по формулам

$$S_a = \sqrt{\frac{S_y^2}{l} + S_b^2 \bar{t}^2}, \quad (3.25)$$

$$S_b = \frac{S_y}{\sqrt{\sum (t_i - \bar{t})^2}}, \quad (3.26)$$

где  $S_y$  - среднее квадратическое отклонение значений  $pX(pH)$ , полученных экспериментально,  $pH_i$ , от рассчитанных по уравнению (2.9),  $p\hat{H}_i$ ;  $l$  - число точек, использованных для построения кривой.

$S_y$  вычисляли по формуле

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{l-2} \sum_{i=1}^l (pH_i - p\hat{H}_i)^2} \quad (3.27)$$

Выполнив вычисления  $S(a)$ ,  $S(b)$  и  $S_y$  для каждого результата измерений содержания компонента в серии, получали  $n$  значений  $S_i(a), S_i(b)$  и  $S_y$ . Стандартную неопределенность нахождения коэффициента  $a$ ,  $u(a)$ , принимали за среднее квадратическое значение, рассчитываемое по формуле

$$u(a) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n S_i^2(a)}{n}} \quad (3.28)$$

Аналогично оценивали стандартные неопределенности нахождения коэффициента  $b$  -  $u(b)$ . Полученные значения затем подставляли в формулу (3.31).

Коэффициенты чувствительности  $c(a)$  и  $c(b)$  рассчитывали как частные производные уравнения (3.24)

$$c(a) = \frac{\partial t}{\partial a} = \frac{b}{a^2} \quad (3.29)$$

$$c(b) = \frac{\partial t}{\partial b} = -\frac{1}{a} \quad (3.30)$$

Для нахождения численных значений коэффициентов чувствительности использовали средние по серии измерений молярной концентрации хлороводородной кислоты значения  $a$  и  $b$ .

Стандартную неопределенность  $u(t_1)$  оценивали по формуле

$$u(t_1) = \sqrt{c^2(a)u^2(a) + c^2(b)u^2(b)} \quad (3.31)$$

Оценку неопределенности  $u(t_3)$  выполняли аналогично.

Рассмотрим алгоритм оценки неопределенности  $u_B(t_1)$  и  $u_B(t_3)$  применительно к биамперометрическому методу нахождения КТТ.

Напомним, что значения времени, соответствующие КТТ, находят по формуле

$$t = \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} \quad (3.32)$$

где  $a_1, b_1$  – коэффициенты в уравнении прямой до роста индикаторного тока;

$a_2, b_2$  – коэффициенты в уравнении прямой после роста индикаторного тока;

$t$  – время, соответствующее КТТ, полученное расчетным методом.

В формулах (2.12) и (3.32) индексы при  $t$  опущены, эти формулы одинаково справедливы для  $t_1$  и для  $t_3$ .

Рассчитывали средние квадратические отклонения коэффициентов  $a$  и  $b$ ,  $S(a)$  и  $S(b)$  соответственно, по формулам

$$S_a = \sqrt{\frac{S_y^2}{l} + S_b^2 t^{-2}}, \quad (3.33)$$

$$S_b = \frac{S_y}{\sqrt{\sum (t_i - \bar{t})^2}}, \quad (3.34)$$

где  $S_y$  – среднее квадратическое отклонение значений индикаторного тока, полученных экспериментально,  $I_{\text{инд } i}$ , от рассчитанных по уравнению (3.32),  $\hat{I}_{\text{инд}}$ ;

$l$  – число точек, использованных для построения прямой.

$S_y$  вычисляли по формуле

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{l-2} \sum_{i=1}^l (I_{\text{инд}_i} - \hat{I}_{\text{инд}_i})^2} \quad (3.35)$$

Выполняли вычисления по формулам (3.33)-(3.35) для каждого результата измерений выходной величины  $Y$  в серии, получали  $n$  значений  $S_i(a_1)$ ,  $S_i(a_2)$ ,  $S_i(b_1)$  и  $S_i(b_2)$ . Стандартную неопределенность нахождения коэффициента  $a_1$ ,  $u(a_1)$ , принимали за среднее квадратическое значение, рассчитываемое по формуле

$$u(a_1) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n S_i^2(a_1)}{n}} \quad (3.36)$$

Аналогично оценивали стандартные неопределенности нахождения коэффициентов  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$  -  $u(a_2)$ ,  $u(b_1)$  и  $u(b_2)$  соответственно. Полученные значения затем подставляли в формулу (3.41).

Коэффициенты чувствительности  $c(a_1)$ ,  $c(a_2)$ ,  $c(b_1)$  и  $c(b_2)$  рассчитывали как частные производные формулы (3.49)

$$c(a_1) = \frac{\partial t}{\partial a_1} = -\frac{b_2 - b_1}{(a_1 - a_2)^2} \quad (3.37)$$

$$c(a_2) = \frac{\partial t}{\partial a_2} = \frac{b_2 - b_1}{(a_1 - a_2)^2} \quad (3.38)$$

$$c(b_1) = \frac{\partial t}{\partial b_1} = -\frac{1}{a_1 - a_2} \quad (3.39)$$

$$c(b_2) = \frac{\partial t}{\partial b_2} = \frac{1}{a_1 - a_2} \quad (3.40)$$

Для нахождения численных значений коэффициентов чувствительности использовали средние по серии измерений молярной концентрации хлороводородной кислоты значения  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$  и  $b_2$ .

Стандартную неопределенность  $u(t_1)$  рассчитывают по формуле

$$u(t_1) = \sqrt{c^2(a_1)u^2(a_1) + c^2(b_1)u^2(b_1) + c^2(a_2)u^2(a_2) + c^2(b_2)u^2(b_2)} \quad (3.41)$$

Оценку величины  $u(t_3)$  выполняли аналогично.

Как видно из приведенных алгоритмов, суть подхода к оценке неопределенности  $t_1$  и  $t_3$  состоит в нахождении неопределенности коэффициентов математической модели, применяемой для описания кривых потенциометрического и биамперометрического титрований, как по оси  $x$  (время  $t$ ), так и по оси  $y$  (индикаторный сигнал -  $pX(pH)$  или  $I_{\text{инд}}$ ), которые уже содержат в себе неопределенность средств измерений (таймера и регистратора индикаторного сигнала (рН-метра-иономера для  $pX(pH)$  или амперметра для индикаторного тока  $I_{\text{инд}}$ ) и неопределенность за счет несовпадения экспериментальных точек на кривой титрования с

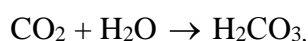
рассчитанными в соответствии с математической моделью. Что касается неопределенности за счет несовпадения точки эквивалентности с точкой перегиба функции для потенциометрической индикации КТТ или точкой пересечения прямых для биамперометрической индикации КТТ, то использование предварительного и заключительного титрований как двух идентичных процедур в начале и конце измерений позволяет не учитывать этот вклад. Таким образом, приведенные алгоритмы являются необходимыми и достаточными для оценки неопределенности  $u(t_1)$  и  $u(t_3)$ .

### **3.2.3.3 Стандартные неопределенности, обусловленные химическими факторами**

Стандартные неопределенности, обусловленные так называемыми химическими факторами: влияние углекислого газа или кислорода, примесей, содержащихся в реактивах, диффузией определяемого компонента в промежуточную и вспомогательную камеры – оценивали, исходя из экспериментальных и теоретических оценок степени их влияния на результат измерений после того, как были предприняты меры по максимальному устранению их мешающего влияния, как описано во второй главе.

#### **3.2.3.3.1 Влияние углекислого газа на кислотно-основные титрования (бифталат калия, карбонат натрия, хлороводородная кислота)**

Известно, что углекислый газ хорошо растворим в воде: при температуре 20°C в 100 г воды может раствориться 87,8 см<sup>3</sup>, или 172 мг CO<sub>2</sub>, при этом образуется слабая, неустойчивая угольная кислота



которая может диссоциировать на ионы, что приводит к повышению концентрации ионов водорода в растворе:



В основном реакция диссоциации протекает только по первой ступени, т.к. угольная кислота относится к слабым кислотам. В кулонометрической ячейке разработанного эталона продувка подкисленного электролита аргоном в течение 40 минут позволяет частично вытеснить углекислый газ, затем проводится процедура предварительного титрования, в ходе которой избыток ионов водорода, имевшийся в растворе из-за подкисления и не удаленного углекислого газа, оттитровывают. От попадания углекислого газа с воздухом во время титрования электролит защищает слой аргона, скапливающийся над ним при продувке, так как аргон (атомная (молярная) масса 39,948 а.е.м. (г/моль)) тяжелее воздуха (молярная масса 29



г/моль). Таким образом, влияние на результат измерений в кислотно-основных титрованиях может оказывать только углекислый газ, попавший в ячейку вместе с аргоном. В результате протекания процесса будут оттитрованы протоны, которые образуются за счет диссоциации соляной кислоты, и протоны, которые будут образовываться за счет растворения  $\text{CO}_2$  в воде и образования слабой угольной кислоты

$$C_{\sum H^+} = C_{H^+}(\text{HCl}) + C_{H^+}(\text{H}_2\text{CO}_3). \quad (3.42)$$

В этой связи введен фактор  $f_{\text{CO}_2}$ , обозначающий количество (долю) протонов, которые образуются в растворе за счет диссоциации угольной кислоты:

$$f_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\sum H^+} - C_{H^+}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{C_{\sum H^+}} = 1 - \frac{C_{H^+}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{C_{\sum H^+}} = \left| C_{H^+}(\text{HCl}) \square C_{H^+}(\text{H}_2\text{CO}_3) \right| \cong 1 - \frac{C_{H^+}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{C_{H^+}(\text{HCl})} \quad (3.43)$$

Аргон высокой чистоты, произведенный по ТУ 2114-005-00204760-99 и применяемый при выполнении измерений на эталоне, согласно паспорту качества, содержит в качестве примеси объемную долю углекислого газа  $w_{\text{CO}_2}$  не более 0,00002 %. Количество вещества углекислого газа  $V_{\text{CO}_2}$ , моль, накапливающееся в рабочей камере ячейки за время продувки электролита аргоном, вычисляли по формуле

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_m} = \frac{v_{\text{Ar}} \cdot t_{\text{Ar}} \cdot w_{\text{CO}_2}}{100V_m}, \quad (3.44)$$

где  $V_{\text{CO}_2}$  – объем углекислого газа, содержащийся в качестве примеси в аргоне,  $\text{дм}^3$ ;

$v_{\text{Ar}}$  - скорость потока аргона через ячейку,  $\text{дм}^3/\text{ч}$ ;

$t_{\text{Ar}}$  - общее время пропускания аргона через электролит, включающее предварительную продувку электролита и время выполнения измерений, ч;

$w_{\text{CO}_2}$  - объемная доля углекислого газа, содержащегося в аргоне в качестве примеси, % (из паспорта на аргон);

$V_m$  – молярный объем идеального газа, равный 22,413 968  $\text{дм}^3/\text{моль}$  при нормальных условиях (273,15 К, 101,325 кПа).

Концентрацию углекислого газа  $C_{\text{CO}_2}$ , моль/ $\text{дм}^3$ , в рабочей камере объемом  $V_{\text{раб.кам}}$ ,  $\text{дм}^3$ , рассчитывали по формуле

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{раб.кам}}} = \frac{v_{\text{Ar}} \cdot t_{\text{Ar}} \cdot w}{100V_m \cdot V_{\text{раб.кам}}}, \quad (3.45)$$

Из уравнения для константы равновесия диссоциации угольной кислоты по первой ступени с учетом, что концентрации ионов водорода и гидрокарбонат-ионов равны, следует

$$[CO_2 \cdot H_2O] = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{K_{a1} \cdot K_p} = \frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_p} \quad (3.46)$$

$$[H^+] = \sqrt{[CO_2 \cdot H_2O] \cdot K_{a1} \cdot K_p}, \quad (3.47)$$

где  $K_{a1}$  - константа кислотности угольной кислоты,  $K_{a1} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  [121];

$K_p$  - константа равновесия угольной кислоты при 25°C,  $K_p = 1,70 \cdot 10^{-3}$  [121].

Принимая во внимание, что  $[CO_2 \cdot H_2O] = C_{CO_2}$  и подставляя выражение (3.45), получим

$$[H^+] = C_{H^+}(H_2CO_3) = \sqrt{\frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot W}{100V_m \cdot V_{раб.кам}} \cdot K_{a1} \cdot K_p} \quad (3.48)$$

$$f_{CO_2} = 1 - \frac{\sqrt{\frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot W}{100V_m \cdot V_{раб.кам}} \cdot K_{a1} \cdot K_p}}{C_{H^+}(HCl)} \quad (3.49)$$

Смещение фактора  $f_{CO_2}$  от единицы составляет:

$$\Delta f_{CO_2} = 1 - \frac{\sqrt{\frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot W}{100V_m \cdot V_{раб.кам}} \cdot K_{a1} \cdot K_p}}{C_{H^+}(HCl)} - 1 = - \frac{\sqrt{\frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot W}{100V_m \cdot V_{раб.кам}} \cdot K_{a1} \cdot K_p}}{C_{H^+}(HCl)} \quad (3.50)$$

Стандартную неопределенность смещения фактора  $f_{CO_2}$  оценивали по формуле:

$$u(f_{CO_2}) = - \frac{\Delta(f_{CO_2})}{k} = - \frac{\sqrt{\frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot W}{100V_m \cdot V_{раб.кам}} \cdot K_{a1} \cdot K_p}}{\sqrt{3} C_{H^+}(HCl)} \quad (3.51)$$

Таким образом, вклад в неопределённость за счет дополнительной концентрации ионов водорода, моль/дм<sup>3</sup>, возникших в электролите за счет углекислого газа, содержащегося в аргоне, при скорости потока аргона через ячейку  $v_{Ar} = 3,5$  дм<sup>3</sup>/ч, времени пропускания аргона через электролит при измерении молярной концентрации хлороводородной кислоты,  $t_{Ar} = 1,3$  ч, объеме рабочей камеры  $V_{раб.кам} = 0,18$  дм<sup>3</sup> вычисляли по формуле

$$\frac{\partial C_{мол}}{\partial f_{CO_2}} \cdot u(f_{CO_2}) = - \frac{\sqrt{\frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot W}{100V_m \cdot V_{раб.кам}} \cdot K_{a1} \cdot K_p}}{\sqrt{3}} =$$

$$\sqrt{\left( \frac{3,5 \cdot 1,3 \cdot 0,00002}{3 \cdot 100 \cdot 22,413968 \cdot 0,18} \cdot 2,5 \cdot 10^{-4} \cdot 1,7 \cdot 10^{-3} \right)} = 1,79 \cdot 10^{-7} \text{ моль / дм}^3 \quad (3.52)$$

**3.2.3.3.2 Влияние кислорода воздуха на окислительно-восстановительные титрования (бихромат калия, оксалат натрия)**

Присутствие кислорода в электролите может оказывать мешающее влияние на результаты окислительно-восстановительных титрований. Поскольку электролит перед проведением измерений и в ходе всего эксперимента продувают аргоном, то поступить в ячейку кислород может только с потоком инертного газа. Аргон высокой чистоты, произведенный по ТУ 2114-005-00204760-99, согласно паспорту качества, содержит в качестве примеси объемную долю кислорода  $w_{O_2}$  не более 0,002 %.

Рассмотрим процесс влияния кислорода на примере определения массовой доли окислителя. В общем виде протекают следующие основные реакции (3.53) и (3.54) и побочная реакция за счет наличия остаточного количества в электролите кислорода (3.55):



В качестве окислителя  $Ox1$  при измерения массовой доли, например, дихромата калия выступали дихромат ионы, а в качестве восстановителя  $Red2$  – ионы железа (II). Таким образом, за счет наличия в растворе электролита дополнительного окислителя (кислорода), необходимо сгенерировать большее количество титранта – восстановителя. И, как следствие, результат измерения массовой доли окислителя в твердом веществе может быть только завышенным. Общая массовая доля окислителя ( $w_{\Sigma Ox}$ ) в растворе будет складываться из определяемого окислителя ( $w_{Ox1}$ ), образующегося после растворения твердой навески высокочистого вещества, и кислорода ( $w_{O_2}$ ), присутствующего в электролите за счет его наличия в аргоне, которым непрерывно продувается ячейка в процессе эксперимента:

$$w_{\Sigma Ox} = w_{Ox1} + w_{O_2} = w_{Ox1} + \frac{N_{O_2} \cdot V_{раб.кам.} \cdot M_{Ox1}}{10m_{Ox1}} = w_{Ox1} + \frac{C_{O_2} \cdot V_{раб.кам.} \cdot M_{Ox1}}{40m_{Ox1}} \quad (3.56)$$

где  $N_{O_2}$ ,  $C_{O_2}$  - нормальные и молярные концентрации кислорода, соответственно, моль/дм<sup>3</sup>;

$V_{раб.кам.}$  - объем рабочей камеры, дм<sup>3</sup>;

$M_{Ox1}$  - молярная масса определяемого окислителя, г/моль;

$m_{Ox1}$  - масса навески определяемого окислителя, г.

Фактор  $f_{O_2}$  введен как количество (доля) окислителя, который оттитровывается в растворе аналогично определяемому окислителю:

$$f_{O_2} = \frac{w_{\Sigma Ox} - w_{O_2}}{w_{\Sigma Ox}} = 1 - \frac{w_{O_2}}{w_{Ox1} + w_{O_2}} = \left| w_{Ox1} \square w_{O_2} \right| \cong 1 - \frac{w_{O_2}}{w_{Ox1}} = 1 - \frac{C_{O_2} \cdot V_{раб.кам.} \cdot M_{Ox1}}{40m_{Ox1}w_{Ox1}} \quad (3.57)$$

Количество вещества кислорода  $v_{O_2}$ , моль, накапливающееся в рабочей камере ячейки за время продувки электролита аргоном, вычисляли по формуле

$$v_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_m} = \frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot w_{O_2}}{100 \cdot V_m}, \quad (3.58)$$

где  $V_{O_2}$  – объем кислорода, содержащийся в качестве примеси в аргоне,  $\text{дм}^3$ ;

$v_{Ar}$  – скорость потока аргона через ячейку,  $\text{дм}^3/\text{ч}$ ;

$t_{Ar}$  – общее время пропускания аргона через электролит, включающее предварительную продувку электролита и время выполнения измерений, ч;

$w_{O_2}$  – объемная доля кислорода, содержащегося в аргоне в качестве примеси, % (из паспорта на аргон);

$V_m$  – молярный объем идеального газа, равный  $22,413\ 968\ \text{дм}^3/\text{моль}$  при нормальных условиях ( $273,15\ \text{K}$ ;  $101,325\ \text{кПа}$ ).

Молярная концентрация кислорода в ячейке за время эксперимента составляет:

$$C_{O_2} = \frac{v_{O_2}}{V_{\text{раб.кам.}}} = \frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot w_{O_2}}{100 V_m V_{\text{раб.кам.}}}, \quad (3.59)$$

Используя соотношения (3.57) и (3.58) получим следующее:

$$f_{O_2} = 1 - \frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot w_{O_2} \cdot M_{OX1}}{4000 \cdot V_m \cdot m_{OX1} \cdot w_{OX1}} \quad (3.60)$$

Смещение фактора  $f_{O_2}$  от единицы составляет:

$$\Delta f_{O_2} = 1 - \frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot w_{O_2} \cdot M_{OX1}}{4000 \cdot V_m \cdot m_{OX1} \cdot w_{OX1}} - 1 = - \frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot w_{O_2} \cdot M_{OX1}}{4000 \cdot V_m \cdot m_{OX1} \cdot w_{OX1}} \quad (3.61)$$

Стандартную неопределенность смещения фактора  $f_{O_2}$  оценивали по формуле:

$$u(f_{O_2}) = - \frac{\Delta(f_{O_2})}{k} = - \frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot w_{O_2} \cdot M_{OX1}}{\sqrt{3} \cdot 4000 \cdot V_m \cdot m_{OX1} \cdot w_{OX1}} \quad (3.62)$$

При скорости потока аргона через ячейку  $v_{Ar} = 2\ \text{дм}^3/\text{ч}$ , времени пропускания аргона через электролит при измерении, например, массовой доли бихромата калия,  $t_{Ar} = 1,3\ \text{ч}$ , вклад в неопределенность измерений составляет:

$$\frac{\partial C}{\partial f_{O_2}} \cdot u(f_{O_2}) = w_{OX1} \cdot u(f_{O_2}) = - \frac{v_{Ar} \cdot t_{Ar} \cdot w_{O_2} \cdot M_{OX1}}{\sqrt{3} \cdot 4000 \cdot V_m \cdot m_{OX1}} = 1,97 \cdot 10^{-7} \% \quad (3.63)$$

### 3.2.3.3.3 Диффузия

После введения пробы анализируемого вещества в рабочую камеру ячейки определяемые ионы начинают диффундировать в промежуточную камеру и далее во вспомогатель-

ную, в некоторых случаях этому процессу способствуют разноименные заряды определяемых ионов и вспомогательного электрода.

Без использования электрического потенциала диффузию ионов соли можно рассматривать как молекулярную диффузию [122].

В результате протекания процесса диффузии часть ионов не вступит в химическую реакцию, а диффундирует в промежуточную камеру и далее во вспомогательную. Особенно данное влияние будет выражено для ионов с высокой подвижностью, например, протонов и гидроксид-ионов, которые обладают аномально высокими коэффициентами подвижности. Таким образом, при измерении молярной концентрации соляной кислоты часть протонов, которые образуются за счет диссоциации соляной кислоты, будут диффундировать, т.е.  $C_{\Sigma H^+} = C_{H^+} + C_{H^+ diff}$ . Поэтому введен фактор  $f_{diff}$ , обозначающий долю протонов, которые оттитровываются в растворе за счет диссоциации из соляной кислоты за вычетом продиффундировавших протонов:

$$f_{diff} = \frac{C_{\Sigma H^+} - C_{H^+ diff}}{C_{\Sigma H^+}} = 1 - \frac{C_{H^+ diff}}{C_{\Sigma H^+}} \approx 1 - \frac{C_{H^+ diff}}{C_{H^+}} \quad (3.64)$$

Для оценивания количества продиффундированных ионов использовали первый закон Фика. Молекулярная диффузия описывается первым законом Фика, согласно которому масса вещества  $dm$ , диффундирующего за время  $dt$  через элементарную поверхность  $dS$  (нормальную к направлению диффузии), пропорциональна градиенту массовой концентрации  $dc/dx$  этого вещества:

$$\frac{dm}{dt} = -DdS \frac{dc}{dx} \quad (3.65)$$

или, предполагая постоянство градиента концентрации во времени,

$$m = -DSt \frac{dc}{dx} \quad (3.66)$$

Для количества вещества и молярной концентрации первый закон Фика будет иметь вид

$$v = -DSt \frac{dC_{mol.}}{dx} \quad (3.67)$$

Коэффициент диффузии  $D_{AB}^0$  для простой соли при бесконечном разбавлении вычисляется по уравнению Нернста — Хескелла [122]:

$$D_{AB}^0 = \frac{RT}{F^2} \frac{(1/z_+ + 1/z_-)}{(1/\lambda_+^0 + 1/\lambda_-^0)}, \quad (3.68)$$

где  $D_{AB}^0$  — коэффициент диффузии, являющийся коэффициентом пропорциональности между молекулярным потоком и градиентом молекулярной концентрации, см<sup>2</sup>/с;

$T$  — температура, К;

$\lambda_+^0, \lambda_-^0$  — молярная ионная электрическая проводимость соответственно катиона и аниона при бесконечно разбавленном растворе при температуре  $T$ , См · см<sup>2</sup>/моль (справочные данные) [122];

$F$  — постоянная Фарадея;

$R$  — универсальная газовая постоянная;

$z_+, z_-$  — числа эквивалентности соответственно катиона и аниона.

В уравнениях (3.67) и (3.68) использовано предположение, что градиент концентрации остается постоянным во времени. В процессе измерений методом кулонометрического титрования градиент концентрации определяемого иона уменьшается во времени, во-первых, за счет генерирования титранта, который вступает во взаимодействие с определяемыми ионами, и во-вторых, за счет диффузии и электромиграции определяемых ионов в промежуточную и вспомогательную камеры. Но для целей оценки неопределенности примем градиент концентрации постоянным и равным его максимальному значению в начальный момент времени.

Условно разложим процесс диффузии определяемых ионов на две стадии: первая — ионы диффундируют из рабочей камеры в промежуточную, вторая — из промежуточной камеры во вспомогательную. При этом вклад в неопределенность результата измерений будет вносить только вторая стадия, так как ионы, продиффундировавшие в промежуточную камеру, принудительно возвращают в рабочую камеру с помощью давления аргона перед проведением заключительного титрования.

В начале первой стадии в промежуточной камере концентрация определяемых ионов равна нулю, в рабочей она максимальна и пропорциональна массе введенной пробы. Количество вещества продиффундировавших ионов на первой стадии,  $\nu_I$ , моль, выражается уравнением

$$\nu_I = -D_{AB}^0 S_I t \left( \frac{0 - \frac{m}{M \cdot V_{\text{раб.кам.}}}}{L_I} \right) = \frac{D_{AB}^0 S_I t \cdot m}{M \cdot V_{\text{раб.кам.}} \cdot L_I}, \quad (3.69)$$

где  $S_I$  — площадь поверхности фритты промежуточной камеры, см<sup>2</sup>;

$t$  — время диффузии, с;

$L_I$  — толщина фритты промежуточной камеры, см.

Следовательно, концентрация определяемых ионов в промежуточной камере  $C_{\text{пром.кам.}}$ , моль/дм<sup>3</sup>, может быть вычислена по формуле

$$C_{\text{пром.кам.}} = \frac{v_I}{V_{\text{пром.кам.}}} \quad (3.70)$$

Эта концентрация будет являться начальной для второй стадии процесса диффузии ионов из промежуточной камеры во вспомогательную. Соответственно, количество вещества продиффундировавших ионов на второй стадии  $v_{II}$ , моль, будет выражаться уравнением

$$v_{II} = -D_{AB}^0 S_{II} t \left( \frac{0 - C_{\text{пром.кам.}}}{L_{II}} \right) = \frac{D_{AB}^0 S_{II} t \cdot C_{\text{пром.кам.}}}{L_{II}} = \frac{(D_{AB}^0)^2 S_I \cdot S_{II} \cdot t^2 \cdot m}{M \cdot V_{\text{пром.кам.}} \cdot V_{\text{раб.кам.}} \cdot L_I \cdot L_{II}} \quad (3.71)$$

где  $S_{II}$  – площадь поверхности фритты вспомогательной камеры, см<sup>2</sup>;

$L_{II}$  – толщина фритты вспомогательной камеры, см.

Зная  $v_{II}$ , рассчитывали концентрацию продиффундировавших ионов по формуле

$$C_{H^+ \text{ diff}} = \frac{v_{II}}{V_{\text{пром.кам.}}} = \frac{(D_{AB}^0)^2 S_I \cdot S_{II} \cdot t^2 \cdot m}{M \cdot V_{\text{пром.кам.}}^2 \cdot V_{\text{раб.кам.}} \cdot L_I \cdot L_{II}} \quad (3.72)$$

$$f_{\text{diff}} = 1 - \frac{(D_{AB}^0)^2 S_I \cdot S_{II} \cdot t^2 \cdot m}{M \cdot V_{\text{пром.кам.}}^2 \cdot V_{\text{раб.кам.}} \cdot L_I \cdot L_{II} \cdot C_{H^+}} \quad (3.73)$$

Смещение фактора  $f_{\text{diff}}$  от единицы составляет:

$$\Delta f_{\text{diff}} = f_{\text{diff}} - 1 = 1 - \frac{(D_{AB}^0)^2 S_I \cdot S_{II} \cdot t^2 \cdot m}{M \cdot V_{\text{пром.кам.}}^2 \cdot V_{\text{раб.кам.}} \cdot L_I \cdot L_{II} \cdot C_{H^+}} - 1 = - \frac{(D_{AB}^0)^2 S_I \cdot S_{II} \cdot t^2 \cdot m}{M \cdot V_{\text{пром.кам.}}^2 \cdot V_{\text{раб.кам.}} \cdot L_I \cdot L_{II} \cdot C_{H^+}} \quad (3.74)$$

Стандартную неопределенность смещения фактора  $f_{\text{diff}}$  оценивали по формуле:

$$u(f_{\text{diff}}) = - \frac{\Delta(f_{\text{diff}})}{k} = - \frac{(D_{AB}^0)^2 S_I \cdot S_{II} \cdot t^2 \cdot m}{\sqrt{3} \cdot M \cdot V_{\text{пром.кам.}}^2 \cdot V_{\text{раб.кам.}} \cdot L_I \cdot L_{II} \cdot C_{H^+}} \quad (3.75)$$

При скорости потока аргона через ячейку  $v_{Ar} = 2$  дм<sup>3</sup>/ч, времени пропускания аргона через электролит при измерении, например, массовой доли бихромата калия,  $t_{Ar} = 1,3$  ч, вклад в неопределенность измерений составит:

$$\frac{\partial C}{\partial f_{\text{diff}}} \cdot u(f_{\text{diff}}) = C_{H^+} \cdot u(f_{\text{diff}}) = - \frac{(D_{AB}^0)^2 S_I \cdot S_{II} \cdot t^2 \cdot m}{\sqrt{3} \cdot M \cdot V_{\text{пром.кам.}}^2 \cdot V_{\text{раб.кам.}} \cdot L_I \cdot L_{II}} \quad (3.76)$$

### 3.2.3.3.4 Примеси электролита

Влияние примесей электролита не оценивали, исходя из предположения, что электроактивные примеси, которые могут присутствовать в растворе из исходных реактивов, оттитровывают во время предварительного титрования.

### 3.2.3.4 Суммарная стандартная неопределенность, $u_c$ , и расширенная неопределенность, $U$

Суммарную стандартную неопределенность,  $u_c$ , результатов измерений содержания компонента с применением ГПЭ рассчитывали по формуле

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad (3.77)$$

Расширенную неопределенность,  $U$ , оценивали по формуле

$$U = k \cdot u_c, \quad (3.78)$$

где  $k$  – коэффициент охвата, выбираемый в соответствии с формулой

$$k = t_p(v_{eff}) \quad (3.79)$$

где  $t_p(v_{eff})$  – квантиль распределения Стьюдента с эффективным числом степеней свободы  $v_{eff}$  и уровнем доверия  $P$ . Значение  $t_p(v_{eff})$  для уровня доверия  $P$  получают из таблицы значений  $t_p(v)$  из  $t$ -распределения, например Таблица G.2 в [112].

$$v_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{j=1}^l \frac{u^4(x_j)}{v_j} \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right)^4}, \quad (3.80)$$

где  $v_j$  – число степеней свободы при определении оценки  $i$ -той входной величины, при этом:  $v_i = n_j - 1$  – для вычисления неопределенностей типа А;  $v_j = \infty$  – для вычисления неопределенностей типа В.

### 3.2.3.5 Бюджет неопределенности

Бюджетом неопределенности называют список источников неопределенности с соответствующими им стандартными неопределенностями, собранный для определения суммарной стандартной неопределенности результата измерений. Этот список часто включает в себя дополнительную информацию, такую как коэффициент чувствительности (интенсивность изменения результатов в зависимости от величины воздействия на результат), степени свободы для каждой стандартной неопределенности и идентификацию средних, соответствующих каждой стандартной неопределенности, в терминах оценок типа А или типа В [113].

## 3.3 Исследование метрологических характеристик эталона

Исследование разработанного эталона проведено по массовой (молярной) доле компонента на трех чистых химических веществах – бифталате калия, дихромате калия и динамтриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилоне Б) – и по массовой (молярной) концентрации на водном растворе хлороводородной кислоты. Для каждого вещества составлен бюджет неопределенности (таблицы 3.1-3.4).



**Таблица 3.1** Бюджет неопределенности измерений массовой доли бифталата калия с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010

Тип	Входная величина	Оценка входной величины		Неопределенность		Распредел. вероятн.	Коэффициент чувствительности		Вклад в ис	
		$x_j$	ед.	$u_j$	ед.		$c_j$	ед.	$c_j u_j$	ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	повторяемость	99,998	%	0,0018	%	N	1	1	1,80E-03	%
B	$U_1$	0,015	B	2,94E-05	B	R	4,39E+00	%/B	1,29E-04	%
B	$t'_1$	220	с	1,90E-04	с	R	5,99E-04	%/с	1,14E-07	%
B	$t_1$	110	с	1,54E-04	с	R	-5,99E-04	%/с	-9,23E-08	%
B	$U_2$	1,00232	B	1,60E-05	B	R	9,43E+01	%/B	1,51E-03	%
B	$t_2$	2360	с	1,34E-03	с	R	4,00E-02	%/с	5,36E-05	%
B	$U_3$	0,035	B	2,94E-05	B	R	4,93E+00	%/B	1,45E-04	%
B	$t_3$	123,4	с	7,17E-05	с	R	1,40E-03	%/с	1,00E-07	%
B	m	0,53	г	1,15E-05	г	R	1,89E+02	%/г	2,17E-03	%
B	R	9,99977	Ом	2,89E-04	Ом	R	-1,00E+01	%/ Ом	-2,89E-03	%
B	M	204,2212	г/моль	3,80E-03	г/моль	N	4,90E-01	%/(г/моль)	1,86E-03	%
B	F	96485,3365	Кл/моль	1,21E-03	Кл/моль	N	-1,04E-03	%/(Кл/моль)	-8,60E-06	%
B	Влияние CO <sub>2</sub>	-	-	1,70E-03	-	R	1	-	1,70E-03	%
B	Диффузия	-	-	4,20E-04	-	R	1	-	4,20E-04	%
Стандартная неопределенность типа A, $u_A$									<b>0,0020</b>	<b>%</b>
Стандартная неопределенность типа B, $u_B$									<b>0,0047</b>	<b>%</b>
Суммарная стандартная неопределенность, $u_c$									<b>0,0051</b>	<b>%</b>
Расширенная неопределенность, $U (k=2, P=0,95)$									<b>0,0102</b>	<b>%</b>
Примечание – в графе 7 указан тип распределения вероятности: N – нормальное, R – равномерное.										

**Таблица 3.2** Бюджет неопределенности измерений массовой доли бихромата калия с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010

Тип	Входная величина	Оценка входной величины		Неопределенность		Распредел. вероятн.	Коэффициент чувствительности		Вклад в ис	
		$x_j$	ед.	$u_j$	ед.		$c_j$	ед.	$c_j u_j$	ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	повторяемость	99,976	%	0,0019	%	N	1	1	1,90E-03	%
B	$U_1$	0,07072	B	2,52E-06	B	R	4,50E+00	%/B	1,13E-05	%
B	$t'_1$	577,5	с	1,08E-03	с	R	1,18E-03	%/с	1,27E-06	%
B	$t_1$	307,2	с	6,31E-02	с	R	-1,18E-03	%/с	-7,42E-05	%
B	$U_2$	1,50612	B	3,79E-05	B	R	6,61E+01	%/B	2,50E-03	%
B	$t_2$	3971,2	с	4,47E-03	с	R	2,51E-02	%/с	1,12E-04	%
B	$U_3$	0,05937	B	2,18E-06	B	R	4,63E+00	%/B	1,01E-05	%
B	$t_3$	278,5	с	9,40E-02	с	R	9,88E-04	%/с	9,28E-05	%

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
B	m	0,305450	г	1,15E-05	г	R	3,27E+02	%/г	3,78E-03	%
B	R	9,99962	Ом	4,00E-05	Ом	R	-1,00E+01	%/ Ом	-4,00E-04	%
B	M	294,1846	г/моль	1,40E-03	г/моль	N	3,40E-01	%/(г/моль)	4,76E-04	%
B	F	96485,336 5	Кл/ моль	1,21E-03	Кл/ моль	N	-1,04E-03	%/ (Кл/моль)	-1,44E-06	%
B	Влияние O <sub>2</sub>	-	-	4,39E-04	-	R	1	-	4,39E-04	%
B	Диффузия	-	-	1,00E-04	-	R	1	-	1,00E-04	%
Стандартная неопределенность типа A, $u_A$									<b>0,0019</b>	<b>%</b>
Стандартная неопределенность типа B, $u_B$									<b>0,0044</b>	<b>%</b>
Суммарная стандартная неопределенность, $u_c$									<b>0,0048</b>	<b>%</b>
Расширенная неопределенность, $U (k=2, P=0,95)$									<b>0,0096</b>	<b>%</b>
Примечание – в графе 7 указан тип распределения вероятности: N – нормальное, R – равномерное.										

**Таблица 3.3** Бюджет неопределенности измерений массовой доли трилона Б с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010

Тип	Входная величина	Оценка входной величины		Неопределенность		Распредел. вероятн.	Коэффициент чувствительности		Вклад в $u_c$	
		$x_j$	ед.	$u_j$	ед.		$c_j$	ед.	$c_j u_j$	ед.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A	повторяемость	99,963	%	0,0026	%	N	1	1	2,60E-03	%
B	U1	0,0120003	B	7,60E-07	B	R	1,65E-01	%/B	1,25E-07	%
B	t'1	25	с	5,25E-04	с	R	1,52E-04	%/с	7,97E-08	%
B	t1	11,9721	с	4,31E-02	с	R	-1,52E-04	%/с	-6,55E-06	%
B	U2	1,000001	B	2,52E-05	B	R	3,33E+01	%/B	8,38E-04	%
B	t2	2628	с	3,13E-03	с	R	1,27E-02	%/с	3,96E-05	%
B	U3	0,0300003 3	B	1,30E-06	B	R	1,99E+00	%/B	2,59E-06	%
B	t3	157,562	с	9,40E-02	с	R	3,80E-04	%/с	3,57E-05	%
B	m	0,508062	г	1,15E-05	г	R	1,97E+02	%/г	2,27E-03	%
B	R	9,99962	Ом	2,50E-06	Ом	R	-1,00E+01	%/ Ом	-2,50E-05	%
B	M	372,23694	г/моль	6,70E-03	г/моль	N	2,69E-01	%/(г/моль)	1,80E-03	%
B	F	96485,3365	Кл/ моль	1,21E-03	Кл/ моль	N	-1,04E-03	%/ (Кл/моль)	-1,26E-06	%
B	Влияние O <sub>2</sub>	-	-	3,72E-03	-	R	1	-	3,72E-03	%
B	Диффузия	-	-	6,28E-08	-	R	1	-	6,28E-08	%
Стандартная неопределенность типа A, $u_A$									<b>0,0026</b>	<b>%</b>
Стандартная неопределенность типа B, $u_B$									<b>0,0048</b>	<b>%</b>
Суммарная стандартная неопределенность, $u_c$									<b>0,0055</b>	<b>%</b>
Расширенная неопределенность, $U (k=2, P=0,95)$									<b>0,0109</b>	<b>%</b>
Примечание – в графе 7 указан тип распределения вероятности: N – нормальное, R – равномерное.										

**Таблица 3.4** Бюджет неопределенности измерений молярной концентрации хлороводородной кислоты в ее водном растворе с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010

Тип	Входная величина	Оценка входной величины		Неопределенность		Распредел. вероятн.	Коэффициент чувствительности		Вклад в ис	
		$x_j$	ед.	$u_j$	ед.		$c_j$	ед.	$c_j u_j$	ед.
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
A	повторяемость	0,10067	моль/дм <sup>3</sup>	6,80E-06	%	N	1	1	6,80E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	U <sub>1</sub>	0,015001	B	5,50E-07	B	R	6,61E-03	моль/дм <sup>3</sup> /B	3,64E-09	моль/дм <sup>3</sup>
B	t' <sub>1</sub>	94,3906	с	2,40E-04	с	R	1,60E-06	моль/дм <sup>3</sup> /с	3,83E-10	моль/дм <sup>3</sup>
B	t <sub>1</sub>	32,2852	с	4,00E-04	с	R	1,60E-06	моль/дм <sup>3</sup> /с	6,39E-10	моль/дм <sup>3</sup>
B	U <sub>2</sub>	0,699998	B	2,05E-05	B	R	1,43E-01	моль/дм <sup>3</sup> /B	2,94E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	t <sub>2</sub>	1347,0948	с	1,30E-04	с	R	7,45E-05	моль/дм <sup>3</sup> /с	9,69E-09	моль/дм <sup>3</sup>
B	U <sub>3</sub>	0,015001	B	5,50E-07	B	R	1,02E-02	моль/дм <sup>3</sup> /B	5,63E-09	моль/дм <sup>3</sup>
B	t <sub>3</sub>	96,1391	с	4,00E-04	с	R	1,60E-06	моль/дм <sup>3</sup> /с	6,39E-10	моль/дм <sup>3</sup>
B	m	9,771739	г	1,56E-04	г	R	-1,03E-02	моль/дм <sup>3</sup> /г	-1,61E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	R	9,99962	Ом	2,89E-04	Ом	R	1,01E-02	моль/дм <sup>3</sup> /Ом	2,91E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	F	96485,3365	Кл/моль	1,21E-03	Кл/моль	R	1,04E-06	моль/дм <sup>3</sup> /Кл/моль	2,50E-09	моль/дм <sup>3</sup>
B	ρ	1,00355	г/см <sup>3</sup>	7,53E-05	г/см <sup>3</sup>	R	1,00E-01	моль/дм <sup>3</sup> /г/см <sup>3</sup>	7,55E-06	моль/дм <sup>3</sup>
B	Влияние CO <sub>2</sub>	-	-	1,79E-07	моль/дм <sup>3</sup>	R	1	-	1,79E-07	моль/дм <sup>3</sup>
B	Диффузия	-	-	4,20E-07	моль/дм <sup>3</sup>	R	1	-	4,20E-07	моль/дм <sup>3</sup>
<b>Стандартная неопределенность типа A, <math>u_A</math></b>									<b>0,000007</b>	моль/дм <sup>3</sup>
<b>Стандартная неопределенность типа B, <math>u_B</math></b>									<b>0,000009</b>	моль/дм <sup>3</sup>
<b>Суммарная стандартная неопределенность, <math>u_c</math></b>									<b>0,000011</b>	моль/дм <sup>3</sup>
<b>Расширенная неопределенность, <math>U (k=2, P=0,95)</math></b>									<b>0,000022</b>	моль/дм <sup>3</sup>
Примечание – в графе 7 указан тип распределения вероятности: N – нормальное, R – равномерное.										

По данным таблиц 3.1-3.4 видно, что наибольший вклад в суммарную стандартную неопределенность вносят среднее квадратическое отклонение результатов измерений, измерение массы пробы, напряжения основного генерирования, сопротивление катушки, для бифталата калия – неопределенность молярной массы, для трилона Б – влияние кислорода, для хлороводородной кислоты измерение плотности жидкой пробы.

Результаты проведенных исследований обобщены в таблице 3.5.

**Таблица 3.5** Результаты исследований Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования

Наименование характеристики	Наименование вещества и значение характеристики					
	Бифталат калия	Бихромат калия	Трилон Б	Хлороводородная кислота		
				0,02 н	0,1 н	2 н
Массовая доля компонента	99,998 %	99,976 %	99,963 %	-	-	-
Молярная доля компонента	99,998 %	99,976 %	99,963 %	-	-	-
Массовая концентрация компонента	-	-	-	0,73110 г/дм <sup>3</sup>	3,6789 г/дм <sup>3</sup>	72,2249 г/дм <sup>3</sup>
Молярная концентрация компонента	-	-	-	0,020052 моль/дм <sup>3</sup>	0,100901 моль/дм <sup>3</sup>	1,9809 моль/дм <sup>3</sup>
Относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, $u_{oA}$ (для 7 независимых определений)	0,002 %	0,002 %	0,003 %	0,008 %	0,007 %	0,007 %
Относительная стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, $u_{oB}$	0,005 %	0,005 %	0,005 %	0,009 %	0,009 %	0,009 %

В результате проведенных исследований установлены метрологические характеристики эталона, приведенные в таблице 3.6.

**Таблица 3.6** Метрологические характеристики Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования

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

В таблице 3.7 для сравнения приведены метрологические характеристики кулонометрической установки УВТ 14-А-81, действовавшей в ФГУП «УНИИМ» с 1981 по 2009 гг., из ее

паспорта, а также значения относительной стандартной неопределенности типа А ( $u_A$ ) и типа В ( $u_B$ ) измерений массовой доли компонента.

**Таблица 3.7** Метрологические характеристики «Установки высшей точности для воспроизведения массовой доли основного вещества в стандартных образцах химических веществ методом кулонометрического титрования» УВТ 14-А-81

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон измерений массовой доли основного вещества, %	от 99,00 до 100,00
Относительное среднее квадратическое отклонение результата измерений, $S_o$ (для 7 независимых определений), %, не более	0,010 ( $u_A = 0,010$ %)
Неисключенная относительная систематическая погрешность, $\theta$ , %, не более	0,015 ( $u_B = 0,008$ %)

По данным таблиц 3.6 и 3.7 видно, что в разработанном эталоне удалось улучшить метрологические характеристики по сравнению с УВТ по стандартной неопределенности, оцениваемой по типу А, более, чем в 3 раза, по стандартной неопределенности, оцениваемой по типу В, - более, чем в 1,5 раза.

Сопоставление метрологических характеристик (МХ) разработанного эталона и МХ эталонов или высокоточных установок национальных метрологических институтов (НМИ) других стран приведено в таблице 3.8 (по данным калибровочных и измерительных возможностей НМИ из базы данных МБМВ, официальных сайтов НМИ и отчетов о ключевых сличениях).

**Таблица 3.8** Сравнение метрологических характеристик разработанного эталона ГЭТ 176-2010 и аналогичных национальных эталонов и высокоточных кулонометрических установок других стран

Метрологические характеристики	ГЭТ 176-2010, Россия	NIST, США	BAM, Германия	SMU, Словакия	NMI, Япония	NIM, Китай
Диапазон измерений массовой доли, %	99,000 – 100,000	99,000 – 100,000	99,000 – 100,000	99,900 – 100,000	99,900 – 100,100	99,500 – 100,000
Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А, $u_A$ (в скобках указано число измерений), %	0,002 – 0,003 (n = 7)	0,0015 – 0,004 (n = 9)	0,0015 – 0,003 (n = 6÷7)	0,001 – 0,003 (n = 6)	0,006 – 0,013 (n = 2÷6)	0,002 – 0,004 (n = 6÷11)
Стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В, $u_B$ , %	0,005	0,003 – 0,005	0,002 – 0,008	0,003 – 0,005	0,004	0,005

По данным таблицы 3.8 видно, что разработанный эталон по метрологическим характеристикам находится на уровне зарубежных аналогов.

### **3.3 Передача размера единиц от эталона**

Порядок передачи размера единиц от ГПЭ до рабочих СИ описан во впервые разработанном национальном стандарте ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования» [4], в разработке которого автор принимал участие. Настоящий стандарт входит в комплекс стандартов, распространяющихся на государственную поверочную схему для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах.

Основополагающим нормативным документом в комплексе стандартов является ГОСТ Р 8.735.0–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения» [1], разработанный Техническим комитетом по стандартизации ТК 206 «Эталоны и поверочные схемы», Подкомитетом ПК 206.5 «Эталоны и поверочные схемы в области измерений физико-химического состава и свойств веществ». Предпосылкой для разработки комплекса стандартов стала необходимость унификации методологических подходов к построению системы воспроизведения и передачи размеров единиц величин, характеризующих химический состав жидких и твердых веществ и материалов. Реализацией этой предпосылки стало объединение эталонной базы ведущих метрологических институтов России в единый Комплекс государственных первичных эталонов единиц массовой и молярной доли, массовой и молярной концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах (далее – Комплекс ГПЭ), объединенных одной обобщенной поверочной схемой. Перечень государственных первичных эталонов, входящих в состав Комплекса ГПЭ, и обобщенная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах приведены на рис. 3.2.

В разработанном стандарте ГОСТ Р 8.735.1 конкретизированы требования основополагающего стандарта ГОСТ Р 8.735.0, отражающие особенности передачи единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования. В отличие от ранее существовавшей схемы, приведенной в работе [3], в соответствии с обобщенной поверочной схемой, изложенной в основополагающем стандарте [4], и разработанным национальным стандартом предусмотрена передача единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонента вторичным и рабочим эталонам, в качестве которых используют не только стандартные образцы состава, как в [3], но

и измерительные установки, основанные на методах кулонометрии, титриметрии и других методах измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, определяемых в ионной форме. Передача размера единиц вторичным и рабочим эталонам осуществляется методом прямых измерений и методом сличения при помощи компаратора. Запас по точности между полями поверочной схемы составляет не менее 1:3.

В разработанном национальном стандарте указаны метрологические характеристики (МХ) ГПЭ и рабочих средств измерений, приведены требования к МХ вторичных и рабочих эталонов.

Расширение диапазона измерений при передаче единиц величин от государственного первичного эталона к вторичным эталонам, рабочим эталонам и рабочим средствам измерений (аналитическим приборам) содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах обеспечивается использованием растворов на основе первичных стандартных образцов состава чистых химических веществ, метрологические характеристики которых установлены с применением ГПЭ. При приготовлении растворов на основе СО состава чистых химических веществ используют образцовые колбы 1-го разряда по ГОСТ 8.470 и деионизированную воду с удельной электрической проводимостью не более 2 мкСм/см, при этом осуществляют обязательный контроль температуры растворителя и окружающей среды.

В настоящее время поверочная схема реализуется с помощью большой номенклатуры стандартных образцов состава растворов ионов металлов и неметаллов (более 70 типов СО) и других СО, метрологические характеристики которых установлены с использованием первичных СО состава чистых химических веществ, входящих в состав разработанного ГПЭ.

СО состава растворов ионов металлов и неметаллов успешно используют при испытаниях и поверках средств измерений (аналитических приборов), таких как анализаторы титриметрические, спектрофотометрические, оптико-эмиссионные, атомно-абсорбционные, пламенно-фотометрические, фотометрические, рентгенофлуоресцентные, вольтамперметрические и др.

Разработка национального стандарта ГОСТ Р 8.735.1 способствует внедрению созданного государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010, и, как следствие, повышению достоверности результатов испытаний продукции для целей подтверждения соответствия в чёрной и цветной металлургии, в атомной энергетике, в пищевой промышленности, в экологии и др.

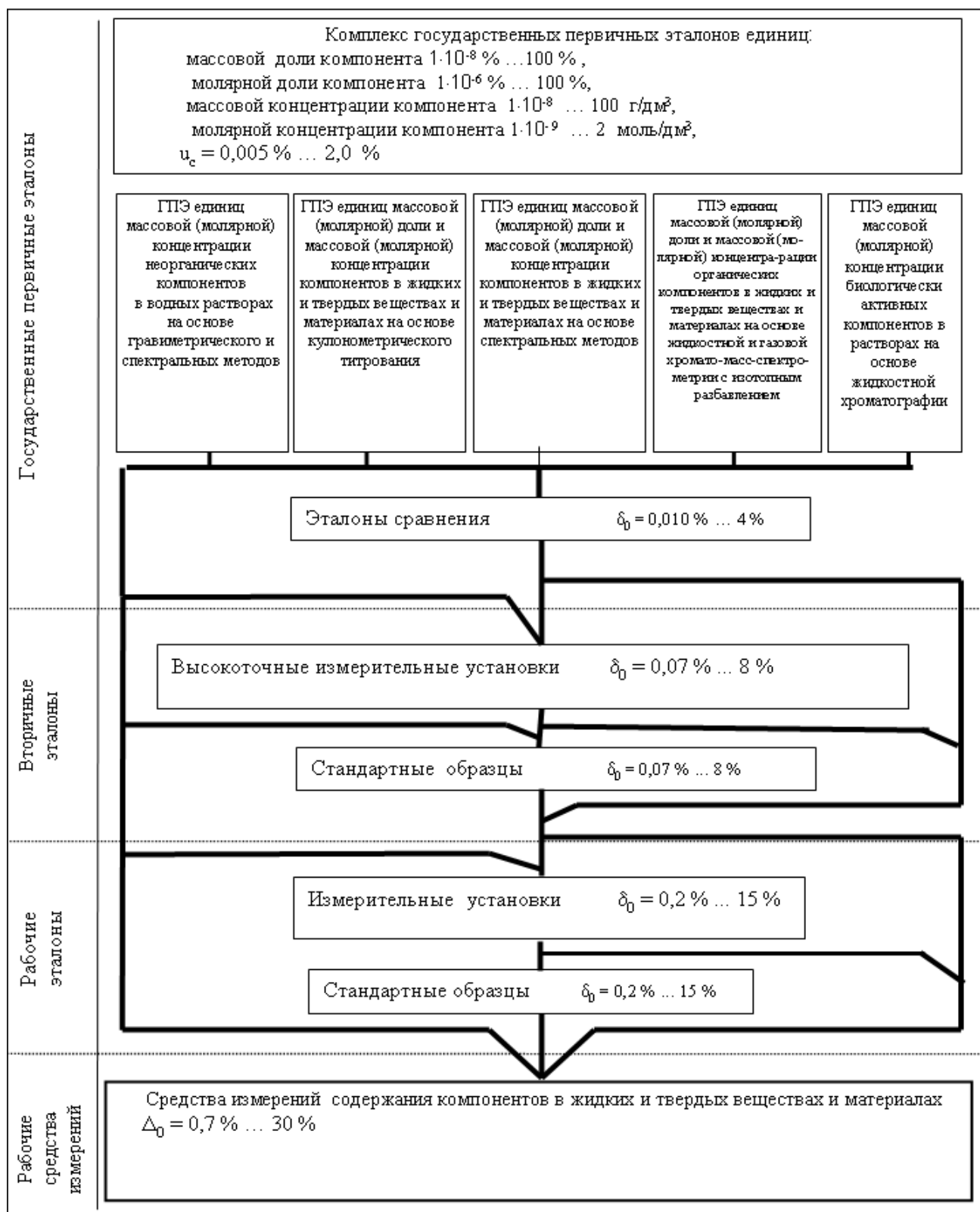


Рис. 3.2 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах по ГОСТ Р 8.735.0–2011 [1]



### 3.4 Выводы по главе 3

1 На основе анализа измерительного процесса, а также научно-технической литературы и информации о достижениях в области кулонометрического титрования зарубежных метрологических институтов выявлены факторы, влияющие на результат измерений с применением ГПЭ.

2 Уточнена математическая модель процесса измерений массовой доли, массовой и молярной концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах методом кулонометрического титрования, позволившая оценить вклады всех выделенных источников неопределенности с учетом типов химических реакций и особенностей анализируемых веществ, в соответствии с рекомендациями отечественных и международных нормативных документов.

3 Проведены экспериментальные исследования эталона с использованием веществ различной химической природы: бифталата калия, дихромата калия, трилона Б, этилендиаминтетрауксусной кислоты и водного раствора хлороводородной кислоты. Для каждого из веществ составлены бюджеты неопределенности. Показано, что основной вклад в неопределенность измерений содержания компонента с применением разработанного ГПЭ вносят неопределенность измерений массы пробы, напряжения тока основного титрования, сопротивления катушки, молярной массы определяемого компонента (для твердых веществ), плотности пробы (для жидких веществ).

4 На основании проведенных исследований определены метрологические характеристики созданного эталона. По сравнению с кулонометрической установкой УВТ 14-А-81 стандартная неопределенность типа А результата измерений уменьшена более, чем в 3 раза, стандартная неопределенность типа В уменьшена более, чем в 1,5 раза. Показано, что разработанный эталон по метрологическим характеристикам находится на уровне зарубежных аналогов.

5 Разработана поверочная схема передачи единиц от ГЭТ 176-2010 на основе кулонометрического титрования до рабочих средств измерений химического состава веществ и материалов в ранге национального стандарта. Разработанный ГОСТ Р 8.375.1-2011 предусматривает передачу единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах рабочим средствам измерений с помощью стандартных образцов и высокоточных измерительных установок, основанных на методах кулонометрии, титриметрии и др. Последнее позволит обеспечить более эффективную систему передачи единиц при создании достаточного количества измерительных установок в различных регионах России.

#### Глава 4. Результаты международных сличений разработанного эталона

Основными целями международного «Соглашения о взаимном признании национальных эталонов...» (MRA) [91] являются установление степени эквивалентности национальных измерительных эталонов и обеспечение взаимного признания сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами (НМИ). Реализация целей MRA позволит обеспечить правительства и другие органы надежной технической базой, которая будет способствовать расширению взаимоотношений разных стран в области международной торговли, коммерческой деятельности и составлению единообразной нормативной документации.

Сличение эталонов – это сравнение размеров единицы, воспроизводимых и (или) хранимых двумя или более эталонами [124]. Степень эквивалентности национальных измерительных эталонов устанавливается посредством ключевого сличения, которое проводит один из Консультативных комитетов Международного Бюро мер и весов (МБМВ). Степень эквивалентности национального эталона - степень, до которой значение, хранимое (воспроизводимое) национальным эталоном, соответствует опорному значению ключевого сличения. Она выражается количественно как отклонение от опорного значения ключевого сличения и как неопределенность этого отклонения [124]. Следует отметить, что только ключевое сличение под эгидой Консультативного Комитета МБМВ дает опорное значение ключевого сличения и приводит к установлению степеней эквивалентности национальных эталонов.

Результатом успешного участия в ключевом сличении является признание измерительных возможностей национального метрологического института и опубликование их в базе данных, находящейся в свободном доступе на сайте МБМВ, Приложение С [www.bipm.org](http://www.bipm.org).

В соответствии с Федеральным законом РФ № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» государственные первичные эталоны единиц величин подлежат сличению с эталонами единиц величин Международного бюро мер и весов и национальными эталонами единиц величин иностранных государств. Проведение сличения разрабатываемого государственного первичного эталона с аналогичными эталонами других стран является обязательным условием утверждения эталона и его периодической аттестации [125].

В процессе разработки и эксплуатации государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176-2010 его измерительные возможности были подтверждены участием в международных сличениях, в том числе ключевых под эгидой МБМВ, по измерению содержания бифталата калия (2008-2009 гг.), хлороводородной кислоты (2009 г.) и дихромата калия (2011, 2012 гг.). Автор принимал непосредственное участие в данных работах в качестве исполнителя (2008-2009 гг.), затем руководителя (2011-2012 гг.), а также с 2005 года участвовал в планировании сличений и обсуждении их результатов на четырех заседаниях Ра-

бочих групп по электрохимии и неорганическому анализу Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии МБМВ.

После завершения первого этапа работ по созданию эталона (разработки кулонометрической ячейки и оснащению его основными средствами измерений) в 2008 году ФГУП «УНИИМ» инициировал проведение двустороннего ключевого сличения по количественному определению бифталата калия ССQM-K34.2 со Словацким метрологическим институтом. Это сличение по правилам МБМВ называется последующим ключевым сличением, причем является вторым последующим, так как первое последующее сличение в 2005 году инициировала Германия, показавшая в ключевом сличении 2004 года не согласующийся с опорным значением результат. После объявления о сличении к участникам присоединился Национальный институт метрологии, стандартизации и промышленного качества Бразилии (INMETRO). Подготовка, оценка однородности и рассылка образцов бифталата калия была выполнена ФГУП «УНИИМ» в сентябре 2008 г. Экспериментальные работы по количественному анализу бифталата калия были проведены участниками в период с сентября по декабрь 2008 г. Результаты сличения ССQM-K34.2 с указанием суммарных стандартных неопределенностей представлены на рис. 4.1 [126].

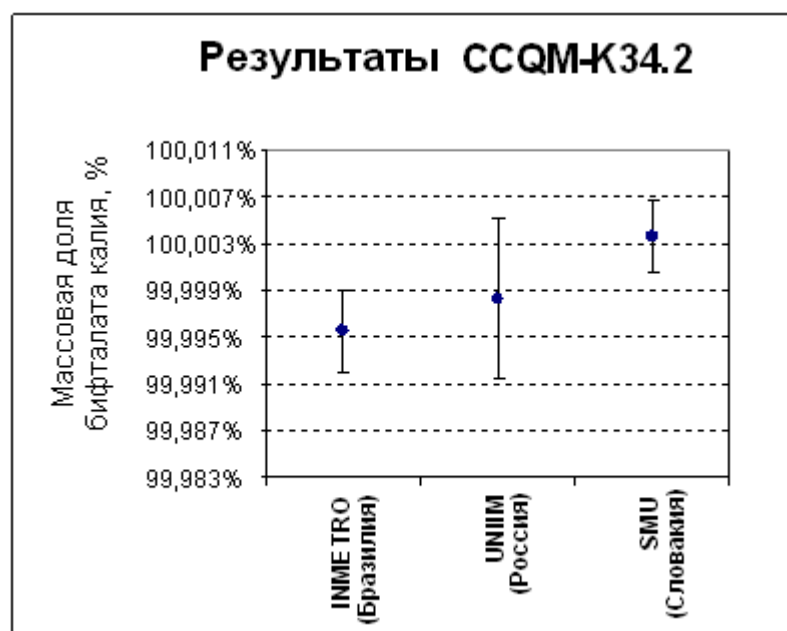


Рис. 4.1 Результаты сличения ССQM-K34.2 «Количественное определение бифталата калия» (отрезки соответствуют суммарным стандартным неопределенностям ( $k=1$ )).

Отклонение результата измерений массовой доли основного вещества в бифталате калия УНИИМ ( $A=99,9982\%$ ,  $U(n=7, k=2)=0,0140\%$ ) от результата Словацкого метрологического института ( $A=100,0037\%$ ,  $U(n=6, k=2)=0,0061\%$ ), обеспечивающего связь с опорным значением сличения ССQM-K34, составило  $0,0055\%$ . Последующее ключевое сличение ССQM-K34.2 показало хорошую согласованность результатов измерений массовой доли основного вещества в

бифталате калия, выполненных на разрабатываемом эталоне, в пределах расширенной неопределенности с результатами, полученными на высокоточных кулонометрических установках метрологических институтов Словакии (SMU) и Бразилии (INMETRO).

В соответствии с правилами проведения последующих ключевых сличений результат измерений метрологического института, успешно выступившего в исходном сличении (в нашем примере это SMU, Словакия), используют для расчета степени эквивалентности НМИ - участников последующих сличений (в нашем примере это участник последующего сличения CCQM-K34.1 ВАМ (Германия) и участники последующего сличения CCQM-K34.2 INMETRO (Бразилия) и УНИИМ (Россия)). Расчет степени эквивалентности УНИИМ,  $D_{UNIM}$ , %, по результатам последующего ключевого сличения CCQM-K34.2 выполнен по следующим формулам:

$$D_{UNIM} = D_{SMU(K34)} + v_{UNIM(s)} - v_{SMU(s)} \quad (4.1)$$

где  $D_{SMU(K34)}$  – степень эквивалентности SMU в исходном ключевом сличении CCQM-K34, %, рассчитываемая как разность между результатом измерений НМИ и опорным значением данного сличения;

$v_{UNIM(s)}$  – результат измерений УНИИМ в сличении CCQM-K34.2, %;

$v_{SMU(s)}$  – результат измерений SMU в сличении CCQM-K34.2, %.

Неопределенность степени эквивалентности УНИИМ,  $U_{DUNIM}$ , включает в себя три вклада: неопределенность опорного значения ключевого сличения CCQM-K34, неопределенность результата измерений УНИИМ в сличении CCQM-K34.2 и неопределенность связи результатов исходного и последующего ключевых сличений, осуществляемую посредством SMU. Последняя составляющая принимается равной неопределенности результата SMU в последующем сличении CCQM-K34.2.

Таким образом,

$$U_{Di} = 2 \cdot \sqrt{u_{SMU,s}^2 + u_{UNIM,s}^2 + u_{KCRV,K34}^2} \quad (4.2)$$

где  $u_{KCRV,K34}$  – стандартная неопределенность опорного значения (key comparison reference value – KCRV) в сличении CCQM-K34, %;

$u_{i,s}$  – стандартная неопределенность результата УНИИМ в CCQM-K34.2, %;

$u_{SMU,s}$  – стандартная неопределенность результата SMU в CCQM-K34.2, %.

Используемый подход позволяет оценить степень эквивалентности всех НМИ - участников как исходного, так и последующих сличений и разместить результаты всех сличений на одном графике. Так на рис. 4.2 представлены результаты трех сличений по количественному определению бифталата калия CCQM-K34 (2004 г.), CCQM-K34.1 (2005 г.) и CCQM-K34.2 (2008-2009 гг.).

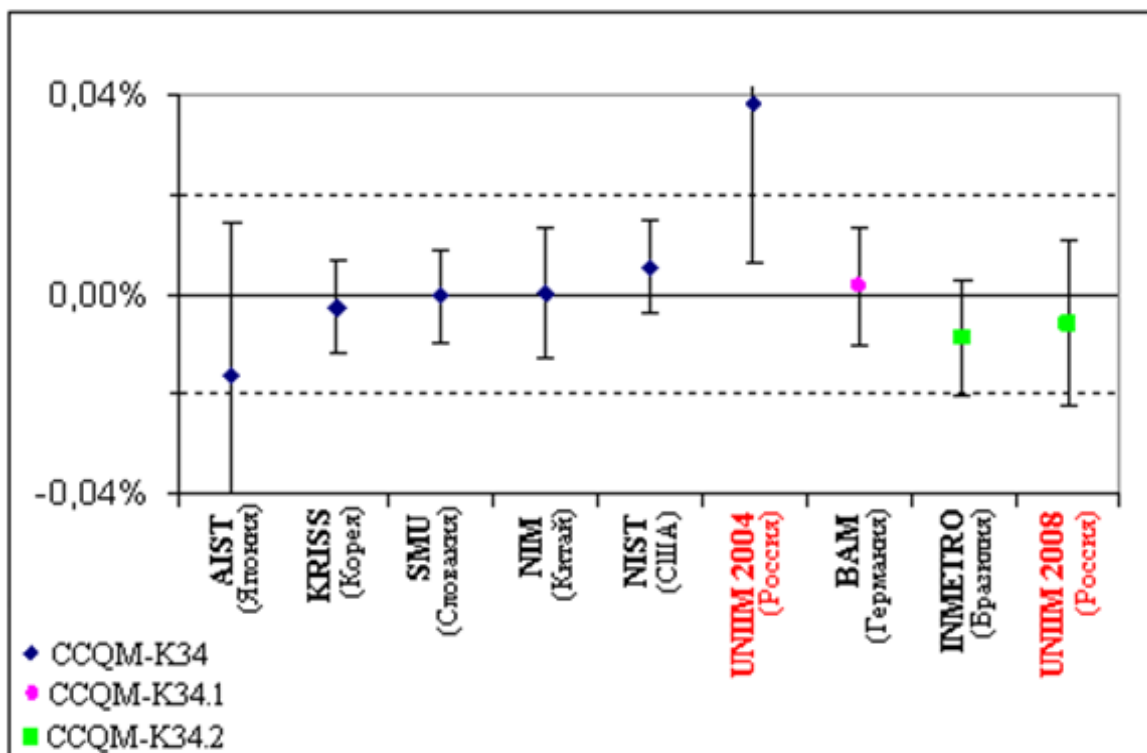


Рис. 4.2 Результаты сличений по количественному определению бифталата калия CCQM-K34 (2004 г.), CCQM-K34.1 (2005 г.) и CCQM-K34.2 (2008-2009 гг.), выраженные в степенях эквивалентности национальных измерительных эталонов стран-участниц.

По данным рис. 4.2 видно, что УНИИМ значительно улучшил свой результат в 2008-2009 гг. с применением разработанного эталона по сравнению с результатом 2004 года, когда измерения были выполнены на УВТ 14-А-81.

По результатам ключевого сличения CCQM-K34.2 измерительные возможности ФГУП «УНИИМ» внесены в базу данных МБМВ и опубликованы на сайте [www.bipm.org](http://www.bipm.org) [127].

В период с 2009 по 2012 гг. ФГУП «УНИИМ» принял участие еще в трех международных сличениях. Основная информация по всем международным сличениям разработанного эталона приведена в таблице 4.1, далее в тексте приведены графики сличений и пояснения к ним.

Результаты международного пилотного сличения CCQM-P19.2 «Содержание ионов  $H^+$  (моль/кг) в соляной кислоте», проведенного совместно Рабочими группами по электрохимии и неорганическому анализу Консультативного Комитета по количеству вещества – Метрология в химии МБМВ параллельно с одноименным ключевым сличением CCQM-K73, показаны на рисунке 4.3. В данном сличении НМИ-участники использовали два метода измерений: кулонометрическое титрование (Россия, США, Словакия, Япония, Китай, Юж. Корея, Мексика, Украина, Бразилия) и титриметрию (Польша, Аргентина, Португалия, Тайланд, Новая Зеландия). В этой связи неопределенность результатов измерений некоторых участников отличается на несколько порядков, что видно на рис. 4.3.

Таблица 4.1 – Сводная информация по международным сличениям, в которых принимал участие разработанный государственный первичный эталон ГЭТ 176-2010

Характеристика	Информация по сличениям			
	Количественное определение бифталата калия	Измерение содержания ионов водорода в хлороводородной кислоте	Количественное определение дихромата калия	Количественное определение дихромата калия
Шифр	ССQM-K34.2	ССQM-K73/P19.2	Без шифра	ССQM-K96
Тип	ключевое	пилотное	двустороннее сотрудничество	ключевое
Год проведения	2008-2009	2009	2011-2012	2012
Страны-участницы	Россия, Словакия, Бразилия	Россия, США, Словакия, Япония, Китай, Юж. Корея, Мексика, Польша, Украина, Бразилия, Аргентина, Португалия, Тайланд, Новая Зеландия	Россия, Бразилия	Россия, США, Словакия, Китай, Япония, Юж. Корея, Мексика, Бразилия
НМИ-координатор сличения	SMU (Словакия)	NIST (США)	UNIIM (Россия), INMETRO (Бразилия)	SMU (Словакия), KRISS (Юж. Корея)
Образец для сличения	Бифталат калия с массовой долей не менее 99,9 %	Раствор хлороводородной кислоты концентрацией 0,1 н	Дихромат калия с массовой долей не менее 99,9 %	Дихромат калия с массовой долей не менее 99,9 %
Измеряемая величина	Количество вещества, отнесенное к массе пробы, моль/кг. Массовая доля бифталата калия, %	Количество вещества, отнесенное к массе пробы, моль/кг	Количество вещества, отнесенное к массе пробы, моль/кг. Массовая доля дихромата калия, %	Количество вещества, отнесенное к массе пробы, моль/кг. Массовая доля дихромата калия, %
Результат измерений УНИИМ и расширенная неопределенность (k=2)	4,896563 ± 0,000687 моль/кг; 99,9982 ± 0,0140 %	0,100901 ± 0,000023 моль/кг	3,398937 ± 0,000601 моль/кг; 99,991 ± 0,018 %	3,39673 ± 0,00045 моль/кг; 99,926 ± 0,013 %
Опорное значение и его неопределенность	Результат SMU: 4,89683 ± 0,00015 моль/кг; 100,0037 ± 0,0061 %	0,100930 ± 0,000011 моль/кг	Опорное значение в двустороннем сотрудничестве не устанавливается	3,397022 ± 0,00016 моль/кг; 99,935 ± 0,005 %
Оценка участия УНИИМ	положительно	положительно	положительно	положительно
Публикация отчета	[126]	[128]	[129]	[130]

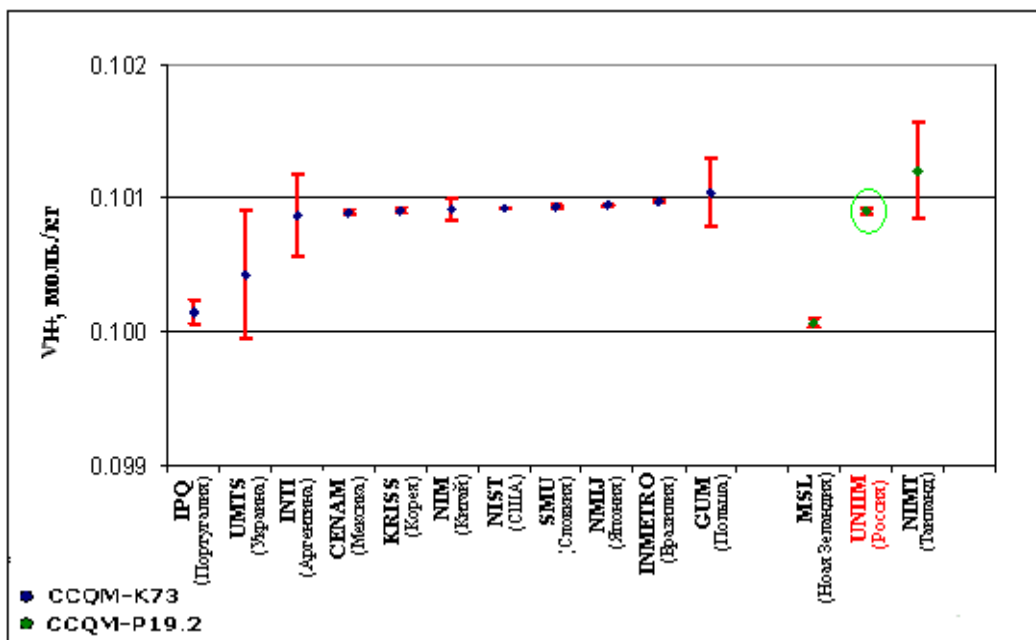


Рисунок 4.3 – Результаты параллельных ключевого и пилотного сличений CCQM-K73/P19.2 «Содержание H<sup>+</sup> (моль/кг) в соляной кислоте» (показаны значения расширенной неопределенности, k=2)

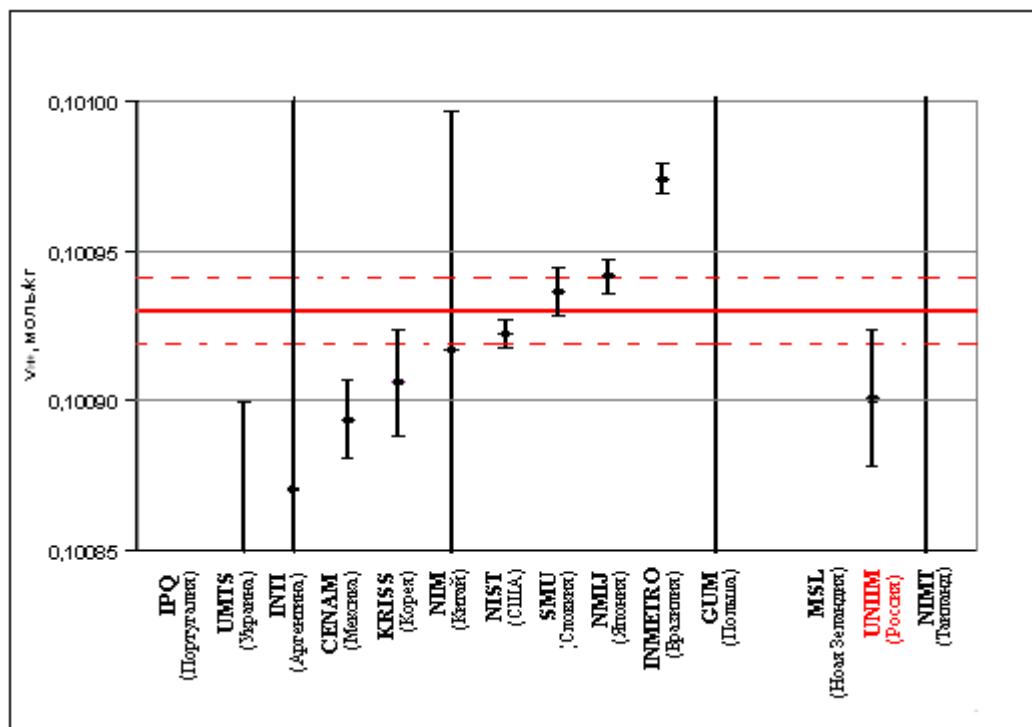


Рис. 4.4 Результаты параллельных ключевого и пилотного сличений CCQM-K73/P19.2 «Содержание H<sup>+</sup> (моль/кг) в соляной кислоте» (показаны значения расширенной неопределенности, k=2), увеличенный вид

На рис. 4.4 представлен увеличенный вид рис.4.3. Видно, что результаты восьми участников (Мексика, Южная Корея, Китай, США, Словакия, Япония, Бразилия, Россия) находятся близко друг к другу, при этом результаты участников, заявивших наименьшую не-

определенность (США, Словакия, Япония, Бразилия), не согласуются между собой. В ходе обсуждения результатов сличения участниками всем было предложено провести дополнительные измерения для исследования причин, приведших к подобному разбросу результатов. В течение последующего полугодия исследования были проведены большинством участников, но не выявили причин расхождения, основной версией была названа заниженная оценка (недооценка) неопределенности результатов измерений некоторыми участниками. По результатам долгосрочных обсуждений опорное значение ключевому сличению ССQM-K73 было назначено (см. табл. 4.1), и добавлен комментарий, что участники, заявившие минимальную неопределенность, не могут использовать результаты данного сличения для подкрепления своих измерительных возможностей.

На рис. 4.5 приведены результаты двустороннего сотрудничества ФГУП «УНИИМ» с Бразильским национальным метрологическим институтом INMETRO по количественному определению дихромата калия. Данное сотрудничество было организовано в рамках «Программы совместных работ в области метрологии между Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Российская Федерация) и Национальным институтом метрологии, стандартизации и промышленного качества INMETRO (Федеративная Республика Бразилия) на 2010 -2012 гг.». Целью сотрудничества был обмен опытом между специалистами России и Бразилии в области выполнения измерений методом кулонометрического титрования и подготовка к участию в одноименном международном ключевом сличении ССQM-K96.

По результатам измерений в рамках двустороннего сотрудничества опорное значение не устанавливают, так как такое сотрудничество не является ключевым сличением МБМВ. Обработка результатов измерений, полученных обоими институтами, включала в себя только расчет среднего арифметического значения и средневзвешенного значения, которые графически представлены на рис. 4.5. Измерения были выполнены в образце дихромата калия, подготовленном INMETRO.

Расхождение в результатах измерений количества вещества дихромата калия, отнесенного к массе пробы, между участниками двустороннего сличения составило 0,000608 моль/кг (в массовых долях 0,017 %) и было признано сторонами удовлетворительным. Также оба института положительно оценили свой опыт участия в данном двустороннем сличении, так как главная цель – подготовка к ключевому сличению ССQM-K96 в рамках МБМВ – была достигнута.



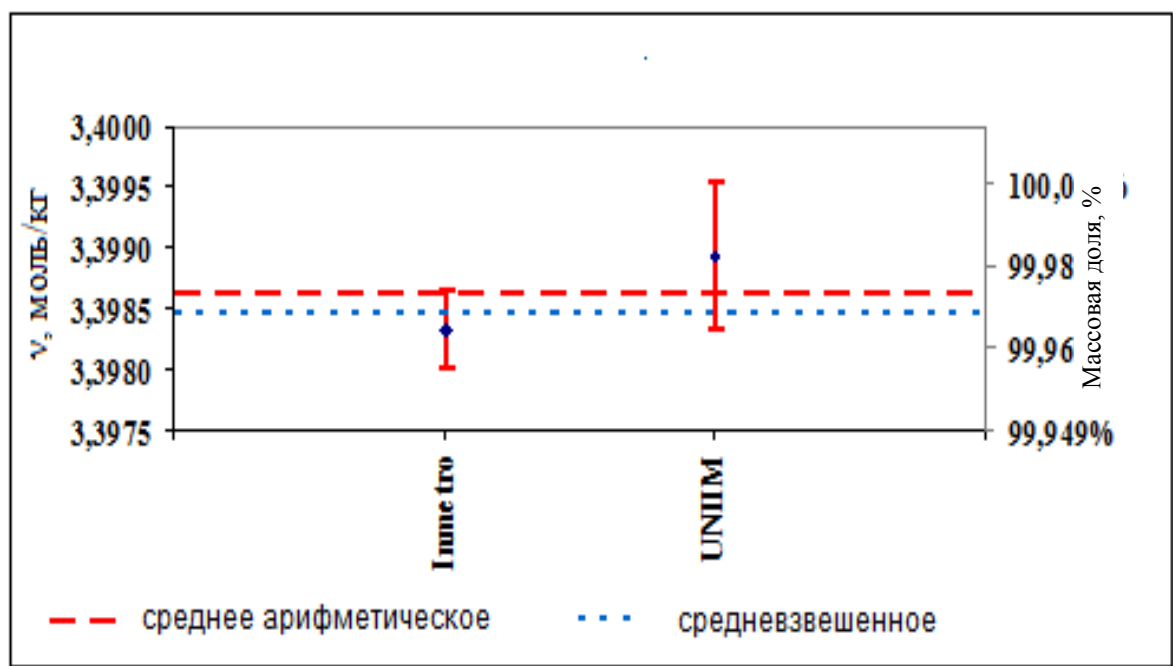


Рис. 4.5 Результаты измерений количества вещества дихромата калия, отнесенного к массе пробы, в рамках двустороннего сотрудничества ФГУП «УНИИМ» с Национальным институтом метрологии, стандартизации и промышленного качества INMETRO (Бразилия)

На рис. 4.6 приведены результаты международного ключевого сличения CCQM-K96 «Количественное определение дихромата калия» в виде степеней эквивалентности эталонов НМИ-участников, проведенного совместно Рабочими группами по электрохимии и неорганическому анализу Консультативного Комитета по количеству вещества – Метрология в химии МБМВ в 2012 г.

По рис. 4.6 видно, что все участники, кроме NIM (Китай), выступили в данном сличении успешно (результат CENAM (Мексика), обозначенный на рис. 4.6 как CENAM (pot) получен методом потенциометрического титрования и является информационным). При этом у двух участников – INMETRO (Бразилия) и CENAM (Мексика) размахи расширенных неопределенностей граничат со значением степени эквивалентности 0,00 %, которое соответствует опорному значению данного сличения, что может свидетельствовать о недооценке этими институтами расширенной неопределенности результатов своих измерений. Результат участия УНИИМ в этом сличении является положительным, так как заявленная расширенная неопределенность с запасом перекрывает нулевую линию, соответствующую опорному значению данного ключевого сличения, что также свидетельствует об адекватности примененной математической модели для оценки неопределенности.

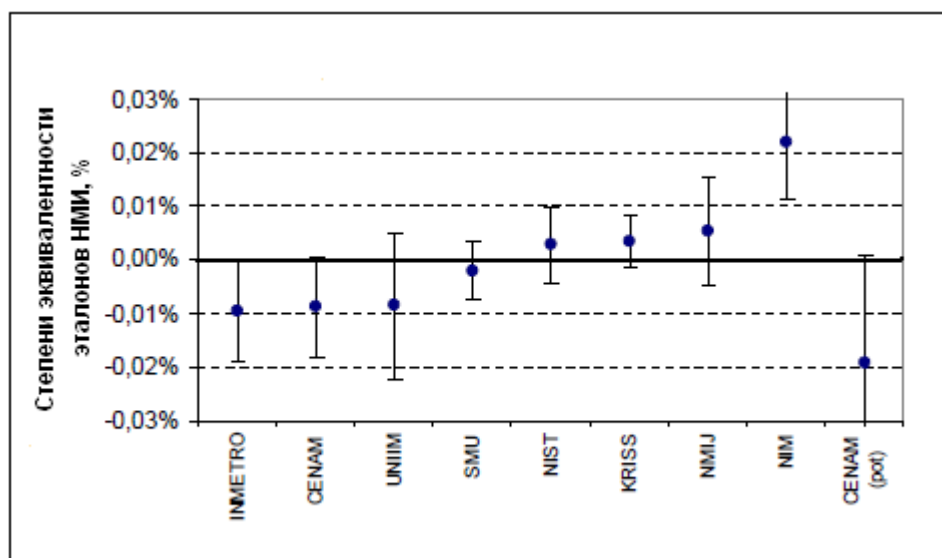


Рис. 4.6 Результаты международного ключевого сличения CCQM-K96 «Количественное определение дихромата калия», выраженные в степенях эквивалентности национальных измерительных эталонов стран-участниц

Участие в международных сличениях позволяет достичь своей главной цели – установления степени эквивалентности национальных эталонов разных стран и является мощным стимулом к совершенствованию процедур измерения на эталоне и методик оценивания неопределенности результатов измерений, что в целом способствует совершенствованию эталона и обеспечивает хранение и воспроизведение им единиц величин на высшем уровне.

#### Выводы по главе 4

1 Проведено четыре международных сличения разработанного эталона с аналогичными национальными эталонами и высокоточными кулонометрическими установками других стран, три из них – под эгидой Консультативного Комитета по количеству вещества – Метрология в химии Международного бюро мер и весов.

2 В ключевом сличении CCQM-K34.2 «Количественное определение бифталата калия» результат измерений массовой доли основного компонента в бифталате калия УНИИМ составил  $A=99,9982\%$ , расширенная неопределенность  $U(n=7, k=2)=0,0140\%$ . Отклонение результата УНИИМ от результата Словацкого метрологического института ( $A=100,0037\%$ ,  $U(n=6, k=2)=0,0061\%$ ), обеспечивающего связь с опорным значением сличения CCQM-K34, составило  $0,0055\%$ . Результат участия УНИИМ в сличении положительный. По итогам данного сличения измерительные возможности разработанного эталона УНИИМ по измерению содержания основного компонента в бифталате калия внесены в международную базу данных измерительных и калибровочных возможностей МБМВ.

3 В пилотном сличении CCQM-K73/P19.2 «Измерение содержания ионов водорода в хлороводородной кислоте» результат измерений количества вещества ионов водорода, отнесенного к массе пробы хлороводородной кислоты, составил  $\nu=0,100901$  моль/кг, расширенная

неопределенность  $U(n=7, k=2)=0,000023$  моль/кг. Отклонение результата УНИИМ от опорного значения ключевого сличения ССQM-K73 ( $v_{KCRV}=0,100930$  моль/кг,  $U=0,000011$  моль/кг) составило  $0,000029$  моль/кг. Результат участия УНИИМ в сличении положительный.

4 В рамках двустороннего сотрудничества УНИИМ с Бразильским Национальным институтом метрологии, стандартизации и промышленного качества INMETRO проведены измерения массовой доли основного компонента в дихромате калия с целью обмена опытом и подготовки обеих стран к участию в международном ключевом сличении ССQM-K96. Результат измерений УНИИМ составил  $A=99,991$  %, расширенная неопределенность  $U(n=7, k=2)=0,018$  %, результат измерений INMETRO -  $A=99,974$  %, расширенная неопределенность  $U(n=7, k=2)=0,009$  %. Расхождение в результатах измерений между участниками двустороннего сличения составило в массовых долях  $0,017$  % и было признано сторонами удовлетворительным, опыт участия в сличении оценен как положительный.

5 В ключевом сличении ССQM-K96 «Количественное определение дихромата калия» результат измерений массовой доли основного компонента в дихромате калия УНИИМ составил  $A=99,926$  %, расширенная неопределенность  $U(n=7, k=2)=0,013$  %. Отклонение результата УНИИМ от опорного значения сличения составило  $0,009$  %. Результат участия УНИИМ в сличении положительный.

6 Проведенные международные сличения подтверждают правильность результатов измерений, получаемых на разработанном эталоне, и соответствие измерительных возможностей эталона мировому уровню. По итогам проведенных сличений установлена эквивалентность эталона УНИИМ национальным эталонам семи стран: США, Словакии, Германии, Японии, Китая, Южной Кореи, Бразилии. Значения отклонений результатов измерений, полученных на созданном эталоне, от опорных значений ключевых сличений подтверждают адекватность разработанной математической модели, использованной для оценки неопределенности.

## **Глава 5. Создание стандартных образцов состава с применением разработанного эталона**

### **5.1 Общие положения**

С применением разработанного эталона созданы три новых типа стандартных образцов (СО) состава: этилендиаминтетрауксусной кислоты и хлорида калия с аттестованными значениями массовой доли основного компонента и раствора хлороводородной (соляной) кислоты с аттестованным значением молярной концентрации.

Основными этапами разработки стандартного образца являются непосредственно его создание, которое включает в себя выбор и исследование материала СО, подбор тары и упаковки для обеспечения стабильности СО при хранении, а также фасовка СО, и испытание, в ходе которого проводят исследование неоднородности и стабильности СО, устанавливают значение аттестуемой характеристики и проводят расчет метрологических характеристик СО. По результатам работ оформляют сопроводительную документацию на стандартный образец по ГОСТ 8.315 [131] для внесения его в Государственный реестр стандартных образцов утвержденных типов.

Особое внимание при разработке СО состава чистых химических веществ и их растворов было уделено исследованиям исходных реактивов, используемых в качестве материалов СО.

### **5.2 Создание стандартных образцов состава этилендиаминтетрауксусной кислоты, раствора хлороводородной (соляной) кислоты и хлорида калия с применением эталона**

#### **5.2.1 Создание СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты (ГСО 9655-2010)**

##### **5.2.1.1 Обоснование и общая характеристика разрабатываемого СО**

Этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТУ) используют в аналитической химии в качестве титранта в комплексонометрии и маскирующего агента, для разделения и выделения ионов металлов, для извлечения и очистки редкоземельных элементов, очистки поверхностей металлов перед гальванопластикой, для растворения различных отложений (обусловленных, например, жесткостью воды) на поверхности теплоэнергетического оборудования, как хелатирующий агент, антикоагулянт крови и стабилизатор пищевых продуктов, для удаления следов металлов из растительных масел и лекарственных веществ, а также радиоактивных и токсичных металлов из организма и с различных поверхностей, для производства поверхностно-активных веществ (в том числе жидких мыл и шампуней), средств защиты растений, в качестве умягчителя воды [132].

Этилендиаминтетрауксусная кислота и ее динатриевая соль (трилон Б) являются одними из наиболее распространенных титрантов, используемых в комплексонометрическом титровании. Основным недостатком существующего СО состава трилона Б, который можно считать аналогом ЭДТУ, является его гигроскопичность и трудности в достижении постоянной массы при высушивании, так как уже при температуре выше 80-85 °С происходит частичная потеря

кристаллизационной воды. Этилендиаминтетрауксусная кислота в отличие от ее динатриевой соли не содержит химически связанной воды и может быть высушена при более высокой температуре до постоянной массы [104].

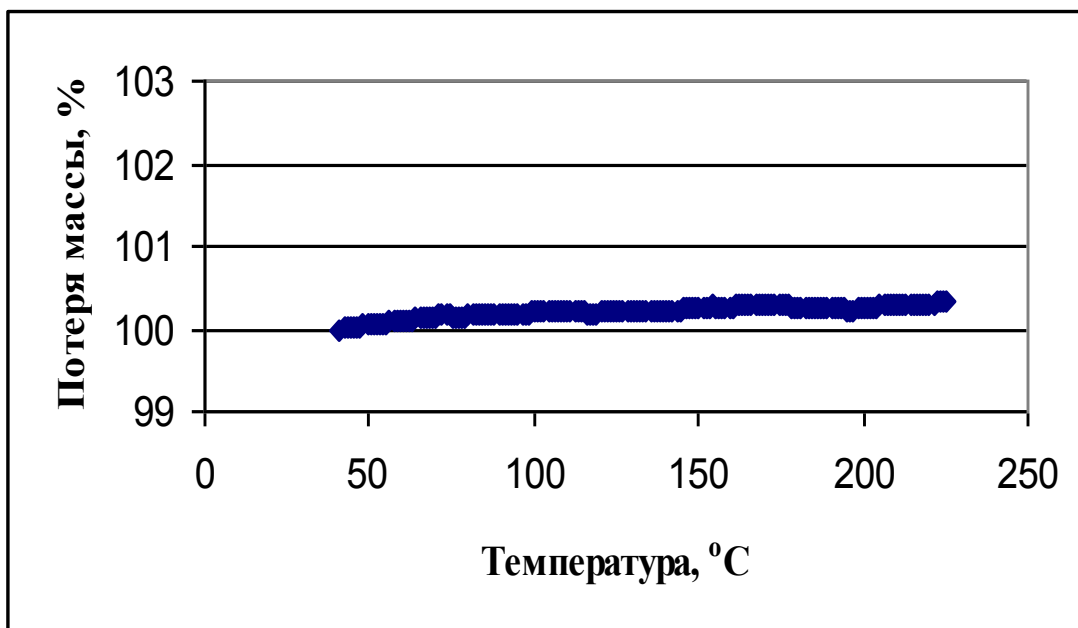
Стандартный образец состава этилендиаминтетрауксусной кислоты предназначен для установления метрологических характеристик стандартных образцов состава растворов ионов металлов, чистых металлов, оксидов и солей металлов, для установления действительного значения массовой доли основного компонента в химических реактивах на основе реакции комплексообразования; для поверки, калибровки, градуировки рабочих средств измерений (СИ), контроля метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа; для метрологической аттестации методик измерений, контроля погрешности методик измерений в процессе их применения.

#### 5.2.1.2 Исследование материала СО состава ЭДТУ

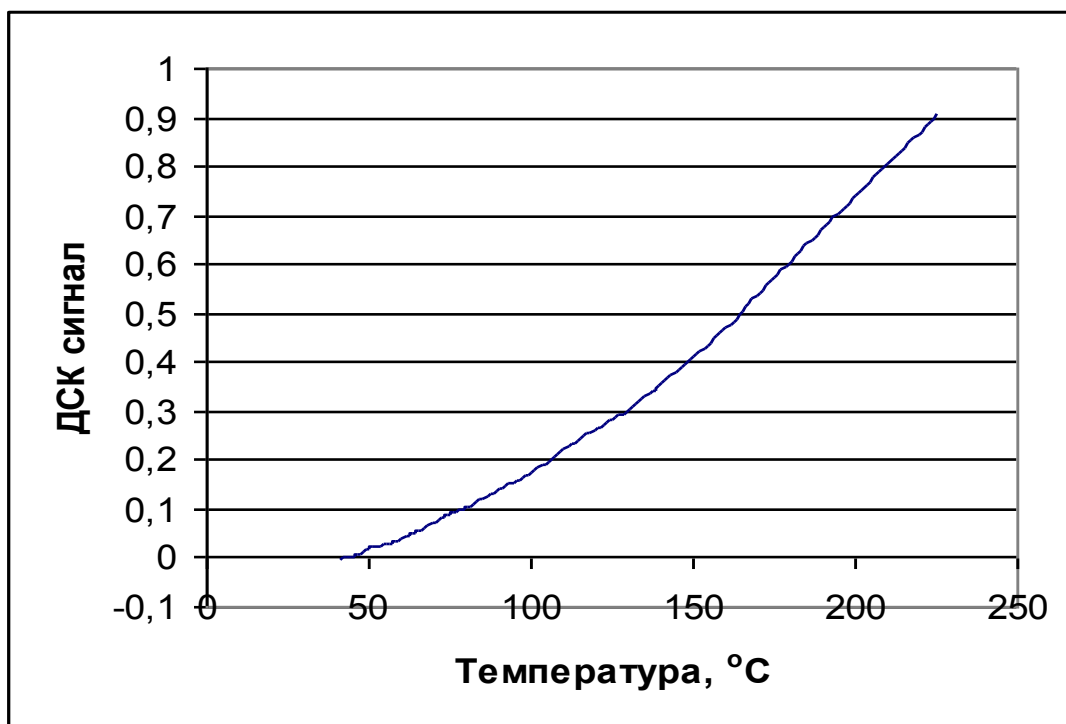
В качестве материала разрабатываемого стандартного образца использовали реактив ЭДТУ максимальной чистоты, доступный в продаже – реактив квалификации «ч.д.а.», выпускаемый по ТУ 6-09-11-1721.

Основное внимание при исследовании материала СО состава ЭДТУ было уделено определению режима удаления из него гигроскопической влаги и контроля отсутствия летучих компонентов примесей. Исследование материала СО состава ЭДТУ проведено методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК) с использованием термоанализатора СТА 409 PC Luxx, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 CF Aeolos фирмы «Netzsch» для анализа выделяющихся газов, и ИК-спектроскопии с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700 фирмы «Thermo» с приставками диффузного отражения.

Зависимость потери массы и ДСК сигнала от температуры при анализе материала СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты приведены на рис.5.1 и 5.2 соответственно. Как видно на рис. 5.1, при нагревании образца до 220 °С не происходит потери массы, а наоборот, масса образца даже немного увеличивается. Возможно, что увеличение массы кажущееся и связано с погрешностью измерений, так как навеска образца для анализа составляла 10 мг, а погрешность измерений массы – 0,05 мг. С образцом не происходит никаких химических превращений, что подтверждается отсутствием максимумов на кривой ДСК сигнала (рис. 5.2). В масс-спектре газов, выделяющихся при ТГ-ДСК анализе, не обнаружены сигналы ионов с массовыми числами от 12 до 58 а.е.м., что также подтверждает отсутствие выделения типичных летучих компонентов из ЭДТУ.



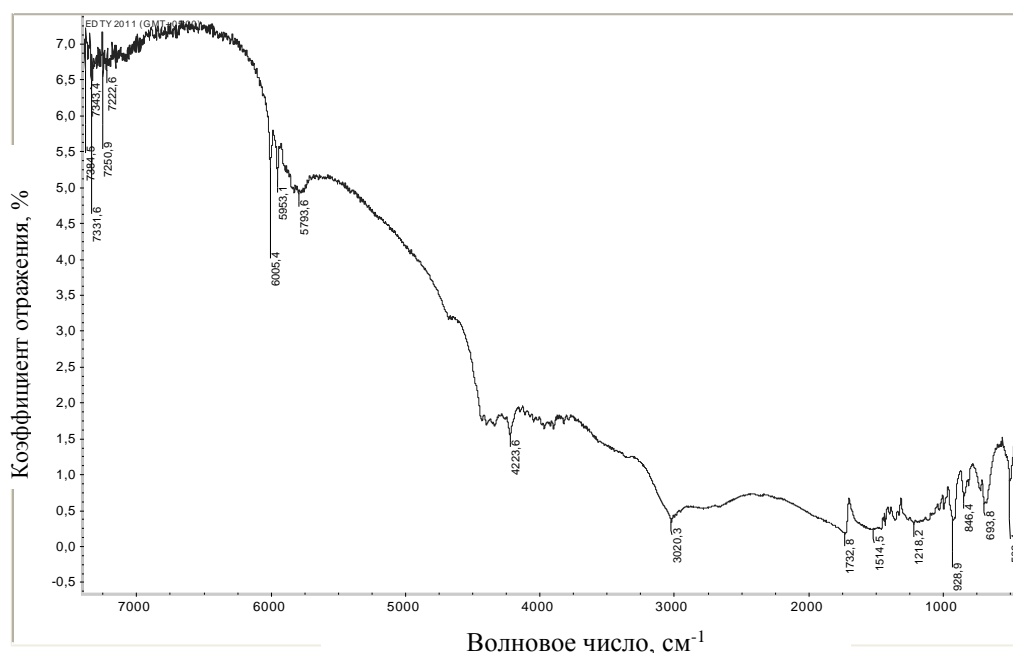
**Рис.5.1** Зависимость потери массы материала СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты от температуры



**Рис.5.2** Зависимость ДСК сигнала материала СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты от температуры

Отсутствие воды в материале СО состава ЭДТУ подтверждено методом ИК-спектроскопии, так как на спектрах отсутствуют соответствующие интенсивные полосы поглощения воды в области  $3600$  и  $1600\text{ см}^{-1}$  (рис.5.3). При этом однозначно зафиксированы все колебания для характеристических групп: валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$   $1725\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ , валент-

ные колебания C=O 1440-1395 см<sup>-1</sup>, деформационные колебания OH 950-900 см<sup>-1</sup>. Групп, не характерных для этилендиаминтетрауксусной кислоты, не обнаружено.



**Рис.5.3** Инфракрасный спектр диффузного отражения материала СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты

По результатам проведенных исследований сделан вывод, что для удаления гигроскопической влаги из материала СО состава ЭДТУ можно рекомендовать типичную температуру сушки химических реактивов (105 – 110)°С. Количественное удаление воды происходит при высушивании ЭДТУ слоем толщиной не более 5 мм в течение 2 час при температуре 105 °С.

### 5.2.1.3 Результаты испытаний (аттестации) СО состава ЭДТУ

Методика испытаний стандартного образца состава этилендиаминтетрауксусной кислоты включает в себя следующие этапы: разработка методики измерений массовой доли основного компонента в материале СО состава ЭДТУ методом кулонометрического титрования; исследование однородности материала СО и установление аттестованного значения СО; исследование стабильности материала СО; расчет погрешности аттестованного значения СО.

*Разработка методики измерений массовой доли основного компонента в материале СО состава ЭДТУ методом кулонометрического титрования*

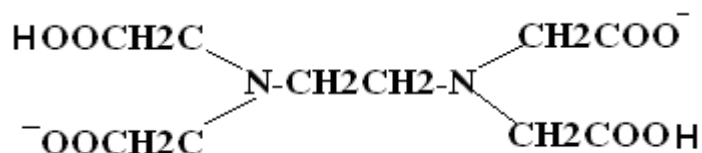
Методика измерений массовой доли основного компонента в материале СО состава ЭДТУ основана на титровании раствора ЭДТУ электрогенерированными ионами меди (Cu<sup>2+</sup>) с потенциометрической индикацией конечной точки титрования с использованием медьселективного электрода в паре с электродом сравнения. При этом протекают реакции:



на платиновом катоде (вспомогательный электрод):  $2H_2O + 2e \rightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$

в растворе:  $H_2Y^{2-} + Cu^{2+} \rightarrow CuY^{2-} + 2H^+$ ,

где  $Y^{2-}$  соответствует:



Основные параметры методики измерений приведены в Приложении А.

Дополнительные исследования потребовались для разработки процедуры количественного перевода навески ЭДТУ в раствор и ввода жидкой пробы в ячейку для кулонометрического титрования в связи с тем, что ЭДТУ малорастворима в воде и растворяется только в присутствии щелочи. Разработанная процедура включает следующие этапы:

- навеску ЭДТУ массой (0,2 – 0,3) г помещают в специальный стеклянный стаканчик диаметром 18 мм и высотой 30 мм и взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,00002 г;

- в стаканчик с ЭДТУ добавляют 2 см<sup>3</sup> деионизированной воды с удельной электрической проводимостью не более 1 мкСм/см и 0,5 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака квалификации «о.с.ч.»;

- после полного растворения навески ЭДТУ стаканчик с раствором пробы помещают в ячейку для кулонометрического титрования с помощью устройства для ввода пробы.

Разработанная процедура позволяет использовать аналитические весы с наибольшим пределом взвешивания 5,1 г и погрешностью не более 0,000020 г, тогда как дозирование готового раствора ЭДТУ с помощью шприца требует применения аналитических весов с погрешностью 0,00006 г. Использование разработанной процедуры количественного перевода навески ЭДТУ в раствор и ввода жидкой пробы в ячейку для кулонометрического титрования позволило уменьшить погрешность измерений массы пробы ЭДТУ в три раза.

*Исследование однородности материала СО и установление аттестованного значения СО состава ЭДТУ*

Исследование однородности материала проводили методом кулонометрического титрования путем трехкратных измерений содержания аттестуемого компонента в трех пробах, отобранных случайным образом от всего материала СО, с последующей обработкой результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа, математический аппарат которого изложен в РМГ 53 [133]. Результаты измерений МДОК ЭДТУ приведены в таблице 5.1.



Таблица 5.1 - Результаты измерений массовой доли этилендиаминтетрауксусной кислоты в материале СО состава ЭДТУ, %

Номер пробы $n$	Номер результата $j$			Средний результат $A_n$	Размах $R_n = A_{n,\max} - A_{n,\min}$	Среднее арифметическое по всем результатам
	1	2	3			
1	99,791	99,753	99,807	99,784	0,054	99,778
2	99,818	99,803	99,785	99,802	0,033	
3	99,764	99,755	99,729	99,749	0,035	

Согласно рекомендациям [133] были оценены следующие величины:

$$\text{- средний размах } \bar{R} = \frac{1}{3} \sum_{n=1}^3 R_n = 0,041 \%; \quad (5.1)$$

$$\text{- квадрат стандартного отклонения средних результатов по пробам } \overline{SS}_h = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 (A_n - \bar{A})^2 = 0,000715 \%; \quad (5.2)$$

$$\text{- стандартное отклонение результатов } S_e = a(J)\bar{R} = 0,024 \%, \quad (5.3)$$

где коэффициент  $a(J)=0,59$ .

Поскольку  $S_e^2/J = 0,000192 \%$  и  $\overline{SS}_h > S_e^2/J$ , характеристику неоднородности  $\sigma_H$  материала СО состава ЭДТУ рассчитывали по формуле

$$\sigma_H = \sqrt{\overline{SS}_h - S_e^2/J} = 0,0229 \% \quad (5.4)$$

Установление аттестованного значения МДОК ЭДТУ проводили по данным исследования однородности материала СО, принимая за аттестованное значение СО среднее арифметическое по серии из 9 измерений, выполненных методом кулонометрического титрования с применением эталона.

Дополнительно была разработана титриметрическая методика измерений массовой доли основного компонента в материале СО состава ЭДТУ, основанная на титровании раствора ЭДТУ при pH 5,5 – 6,0 раствором меди (II) с известной концентрацией с визуальным определением конечной точки титрования с использованием индикатора ПАН (1,2-(пиридилазо) 2-нафтол). В качестве титранта использован раствор ионов меди (II), приготовленный из первичного стандартного образца массовой доли меди в меди ГСО 9438-2009, партия № 1, дата выпуска – ноябрь 2009 г. (аттестованное значение массовой доли меди составляет  $99,95 \% \pm 0,05 \%$ ). По разработанной методике проведены две серии по пять определений массовой доли основного компонента в материале стандартного образца состава этилендиаминтетрауксусной кислоты титриметрическим методом с применением автоматической бюретки-дозатора (титратора)

TITRONIC T110-Plus.

Результаты измерений МДОК в материале СО состава ЭДТУ титриметрическим методом приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Результаты измерений массовой доли этилендиаминтетрауксусной кислоты в материале СО состава ЭДТУ титриметрическим методом

№ результата /наименование характеристики	Результат измерений МДОК в материале СО состава ЭДТУ, %		Среднее значение по двум сериям измерений, %	Границы абсолютной погрешности измерений (P=0,95), ± Δ, %
	Серия 1	Серия 2		
1	99,81	99,84	99,81	0,23
2	99,86	99,76		
3	99,92	99,74		
4	99,86	99,75		
5	99,87	99,68		
Среднее значение, %	99,86	99,75		

По данным таблиц 5.1 и 5.2 видно, что результаты измерений массовой доли этилендиаминтетрауксусной кислоты в материале стандартного образца состава ЭДТУ, полученные методом кулонометрического титрования и титриметрическим методом, хорошо согласуются между собой.

#### *Исследование стабильности материала СО состава ЭДТУ*

Исследование стабильности материала СО состава ЭДТУ проводили методом ускоренного старения, в основе которого лежит эмпирическое правило Вант-Гоффа, позволяющее приближенно оценить влияние температуры на скорость химической реакции: при повышении температуры на 10° С скорость реакции увеличивается в 2-4 раза.

От материала СО отобрали пробу массой 1,8 г, достаточную для выполнения трех измерений. Данную пробу СО в стеклянной чашке поместили в сушильный шкаф «BINDER FED 53» для «старения». Температуру установили равной 115 °С. Время старения составило 59 часов. Температуру и время старения назначили из расчета подтверждения стабильности материала СО в течение пяти лет.

Для расчета времени старения использовали уравнение Вант-Гоффа

$$\tau_{20} = \tau_t \cdot 2^{\frac{t-20}{10}}, \quad (5.5)$$

где  $\tau_{20}$  – назначаемый срок годности СО при комнатной температуре (20 °С), сутки;

$\tau_t$  – срок испытания СО при повышенной температуре, сутки;

t – температура испытания материала СО, °С.

После окончания выдержки материала СО в сушильном шкафу, пробу охладили до комнатной температуры в эксикаторе над оксидом фосфора (V). Провели измерение массовой доли ЭДТУ с применением эталона аналогично измерениям, выполненным для установления аттестованного значения СО, в трех пробах материала СО, подвергнутого старению.

По полученным двум выборкам значений массовой доли ЭДТУ (до и после старения) с использованием t-критерия Стьюдента проводили оценку равенства двух средних значений двух выборок. Значение t-критерия вычисляли по формуле:

$$t = \frac{X - Y}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_x^2 + (n_2 - 1) \cdot S_y^2}{n_1 + n_2 - 2}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (5.6)$$

где  $t$  – критерий Стьюдента;

$X$  – среднее арифметическое значение выборки ( $X_1 \dots X_n$ ) – результаты исследования материала СО состава ЭДТУ, выдержанного при комнатной температуре (20 °С);

$Y$  – среднее арифметическое значение выборки ( $Y_1 \dots Y_n$ ) – результаты исследования материала СО состава ЭДТУ, подвергнутого старению;

$S_x$  – среднее квадратическое отклонение выборки ( $X, \dots, X_n$ );

$S_y$  – среднее квадратическое отклонение выборки ( $Y, \dots, Y_n$ );

$n_1$  и  $n_2$  – объемы выборок  $X$  и  $Y$  соответственно.

Если вычисленное значение  $t$ -критерия меньше табличного значения для числа степеней свободы  $f=n_1+n_2-2$  и уровня значимости  $\alpha=0,05$ , делают вывод, что различие средних значений двух выборок статистически не значимо, и материал СО признают стабильным в течение предполагаемого срока годности.

Экспериментальные данные по исследованию стабильности материала СО и результаты их обработки представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Результаты исследования стабильности материала СО состава ЭДТУ

Номер измерения	Результаты измерений массовой доли этилендиаминтетрауксусной кислоты в материале СО состава ЭДТУ, %	
	до старения ( $X, \dots, X_n$ )	после старения ( $Y_1 \dots Y_3$ )
1	99,791	99,785
2	99,753	99,774
3	99,807	99,739
4	99,818	
5	99,803	
6	99,785	
7	99,764	
8	99,755	
9	99,729	
Среднее арифметическое зна-	99,778	99,766

чение выборки (X и Y соответственно), %		
СКО выборки ( $S_x$ и $S_y$ соответственно), %	0,010	0,014
$t_{расч.}$		1,839
$t_{табл.}$		2,262

Как видно по данным таблицы 5.3, рассчитанное значение коэффициента Стьюдента ( $t_{расч.}$ ) меньше табличного значения ( $t_{табл.}$ ), следовательно, материал СО состава ЭДТУ может быть признан стабильным в течение исследуемого срока - пяти лет.

#### *Расчет метрологических характеристик СО состава ЭДТУ*

Расчет метрологических характеристик СО состава ЭДТУ выполнен в терминах погрешности по ГОСТ 8.736 [96]. Стандартное отклонение случайной составляющей погрешности аттестованного значения СО,  $S_A$ , вычисленное по результатам таблицы 5.1 по формуле

$$S(\tilde{A}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \tilde{A})^2}{n(n-1)}}, \quad (5.7)$$

составило 0,0249 %.

Граница случайной составляющей погрешности аттестованного значения СО для доверительной вероятности  $P = 0,95$  оценена равной  $\varepsilon = tS(\tilde{A}) = 0,05$  %. (5.8)

Поскольку соотношение характеристик неисключенной систематической ( $\Theta = 0,007$  %, из паспорта эталона) и случайной ( $S_A = 0,0249$  %) составляющих погрешности равно  $\gamma = \frac{\Theta}{S_A} = 0,3$ , что удовлетворяет неравенству  $\gamma < 0,8$ , то, согласно рекомендациям РМГ 53 [133], систематической составляющей погрешности пренебрегают и погрешность аттестованного значения разрабатываемого СО принимают равной  $\varepsilon$ , то есть 0,05 %.

Оцененная погрешность аттестованного значения разрабатываемого первичного СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты составила 0,05 % при  $P = 0,95$ , что соответствует уровню измерительных возможностей национальных метрологических институтов по измерению массовой доли основного компонента в этилендиаминтетрауксусной кислоте или ее динатриевой соли. По данным международного пилотного сличения ССQM-P112 расширенная неопределенность результата измерений МДОК в ЭДТУ или ее динатриевой соли методом кулонометрического титрования составила 0,027 % (Словакия) и 0,3 % (Германия), методом титриметрии - от 0,044 % (Япония) до 3,3 % (Мексика); по информации базы данных измерительных и калибровочных возможностей национального метрологического института Китая на сайте МБМВ расширенная неопределенность результатов измерений массовой доли основного вещества в динатриевой соли ЭДТУ находится в диапазоне от 0,005 % до 0,08 %.

На рис. 5.4 приведено распределение вкладов составляющих погрешности от неоднородности материала СО, от характеристики (способа установления аттестованного значения) и нестабильности в погрешность аттестованного значения СО состава ЭДТУ.

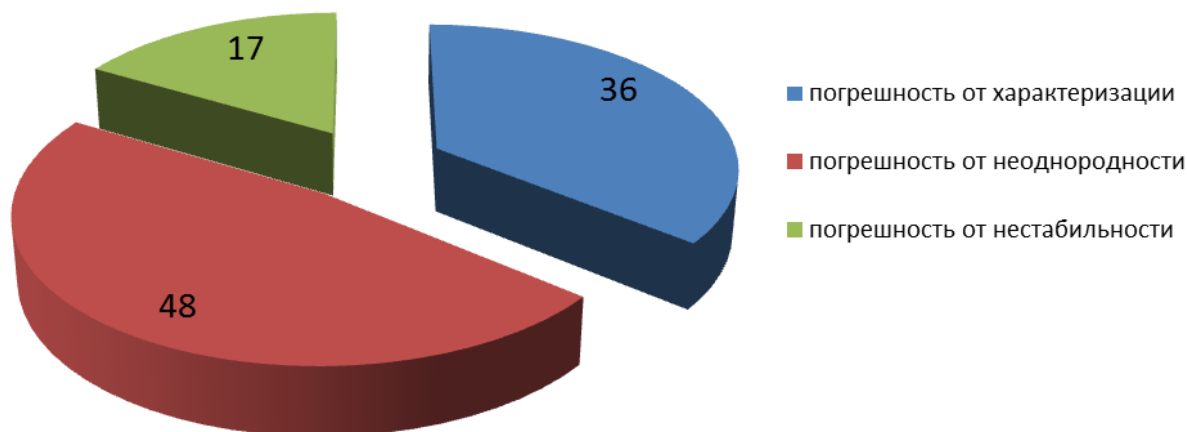


Рис. 5.4 Распределение вкладов составляющих погрешности аттестованного значения СО состава ЭДТУ

Видно, что основной вклад в погрешность аттестованного значения разработанного СО состава ЭДТУ вносит погрешность от неоднородности материала СО. В этой связи при выпуске последующих партий планируется проводить дополнительную очистку исходного реактива ЭДТУ перекристаллизацией, что позволит повысить однородность материала СО и улучшить метрологические характеристики СО.

СО состава ЭДТУ внесен в Государственный Реестр стандартных образцов РФ под номером ГСО 9655-2010.

## 5.2.2 Создание СО состава раствора хлороводородной (соляной) кислоты (ГСО 9654-2010)

### 5.2.2.1 Обоснование и общая характеристика разрабатываемого СО

Растворы хлороводородной кислоты широко используют в качестве титранта при определении щелочности воды, водки, кондитерских изделий и другой продукции [134, 135], при измерении массовой доли белка в пищевых продуктах, при определении содержаний оксидов и гидроксидов щелочных металлов [136, 137], а также для установления титра раствора гидроксида натрия, который является основным титрантом в ацидиметрии. Важнейшим применением раствора соляной кислоты с точно установленной концентрацией следует назвать использование его в рН-метрии, в том числе при измерениях рН на высшем метрологическом уровне - с применением государственного первичного эталона показателя активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54-2011. Для указанных целей обычно используют растворы соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Разрабатываемый стандартный образец представляет собой раствор хлороводородной (соляной) кислоты концентрацией  $0,1 \text{ моль/дм}^3$ , приготовленный из хлороводородной (соляной) кислоты особой чистоты по ГОСТ 14261-77 [138] и деионизированной воды с удельной электрической проводимостью не более  $0,05 \text{ мкСм/см}$ .

В России аналогичный стандартный образец состава раствора кислоты соляной (ГСО 9425-2009/ МСО 1593:2010) выпускает ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ», г. Санкт-Петербург. Аттестованное значение молярной концентрации соляной кислоты ГСО 9425-2009 составляет  $1,002 \text{ моль/дм}^3$ , погрешность аттестованного значения - 0,5 %. Метрологические характеристики ГСО 9425-2009 установлены титриметрическим методом по аттестованной методике измерений.

Разрабатываемый СО состава раствора соляной кислоты предназначен для установления метрологических характеристик стандартных образцов состава на основе реакции нейтрализации; для использования в качестве титранта в кислотно-основных титрованиях при установлении действительного значения молярной концентрации растворов гидроксидов щелочных металлов и других химических реактивов; для поверки, калибровки, градуировки титраторов и других средств измерений (СИ), контроля метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа; для метрологической аттестации методик измерений, контроля погрешности методик измерений в процессе их применения. Разрабатываемый СО состава раствора соляной кислоты аттестован первичным методом кулонометрического титрования с применением государственного первичного эталона и имеет погрешность в 10 раз меньше существующего аналога ГСО 9425-2009, что позволяет использовать его в арбитражных анализах, для аттестации стандартных образцов, вторичных и рабочих эталонов, высокоточных методик измерений.

5.2.2.2 Выбор и исследование материала СО состава раствора соляной кислоты, приготовление партии СО

Исходными веществами для приготовления СО состава раствора соляной кислоты является хлороводородная (соляная) кислота квалификации «осч» и деионизированная вода. Была приобретена соляная кислота квалификации «осч» двух производителей – Компании «Сигма Тек», Московская обл. (кислота марки «осч 20-4», упакованная в стеклянные бутылки), и ОАО «ГИРЕДМЕТ», г. Москва (кислота марки «осч 7-4», упакованная в пластиковую канистру).

Для осуществления входного контроля качества реактивов, используемых в качестве материала стандартного образца состава раствора соляной кислоты, были проведены измерения массовой концентрации более 60 химических элементов в пробах соляной кислоты производства Компании «Сигма Тек» и ОАО «ГИРЕДМЕТ» на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ELAN-9000 специалистами аккредитованной лаборатории ФГАОУ ВПО

«Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина». Предел обнаружения элементов при измерении на масс-спектрометре ELAN-9000 составляет от 3 до 15 нг/дм<sup>3</sup>, предел относительной случайной погрешности измерений концентрации элементов (при концентрации 10 мкг/дм<sup>3</sup>) составляет 30 %. Результаты измерений, рассчитанные как среднее значение по трем пробам каждой из двух марок соляной кислоты, представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Результаты измерений массовой концентрации химических элементов-примесей в пробах соляной кислоты марки «осч 20-4» производства Компании «Сигма Тек» и соляной кислоты марки «осч 7-4» производства ОАО «ГИРЕДМЕТ» методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с применением масс-спектрометра ELAN-9000

№	Элемент	Массовая концентрация, мкг/дм <sup>3</sup>	
		Соляная кислота марки «осч 20-4»	Соляная кислота марки «осч 7-4»
1	Li	< ПО	< ПО
2	Be	< ПО	< ПО
3	B*	20,73	24,16
4	Na	164,92	< ПО
5	Mg	24,82	< ПО
6	Al	10,91	1,95
7	P	< ПО	< ПО
8	Sc	< ПО	< ПО
9	Ti	6,92	8,01
10	V**	-	-
11	Cr	5,08	5,20
12	Mn	1,60	1,18
13	Fe***	150,80	103,09
14	Co*	7,11	4,10
15	Ni	< ПО	< ПО
16	Cu	10,79	8,31
17	Zn	10,15	< ПО
18	As**	-	-
19	Se***	-	-
20	Br	7663,82	11904,12
21	Ga**	1,65	1,66
22	Ge**	1,68	1,56
23	Rb	< ПО	< ПО
24	Sr	1,37	< ПО
25	Y	< ПО	< ПО
26	Zr	< ПО	< ПО
27	Nb	< ПО	< ПО
28	Mo	0,10	0,13
29	Ru	0,02	0,00
30	Rh	0,05	0,04
31	Pd	0,96	0,61
32	Ag	3,95	1,58
33	Cd	< ПО	< ПО
34	In	0,02	0,00

35	Sn	70,12	0,81
36	Sb	0,07	0,18
37	Te	< ПО	< ПО
38	I	< ПО	< ПО
39	Cs	< ПО	< ПО
40	Ba	< ПО	< ПО
41	La	0,02	< ПО
42	Ce	0,04	< ПО
43	Pr	0,01	< ПО
44	Nd	0,07	0,01
45	Sm	< ПО	< ПО
46	Eu	< ПО	0,01
47	Gd	< ПО	< ПО
48	Tb	0,01	0,01
49	Dy	0,02	< ПО
50	Ho	< ПО	< ПО
51	Er	0,02	< ПО
52	Tm	< ПО	< ПО
53	Yb	< ПО	< ПО
54	Lu	< ПО	< ПО
55	Hf	< ПО	< ПО
56	Ta	< ПО	< ПО
57	W	< ПО	0,02
58	Re	< ПО	< ПО
59	Os	< ПО	< ПО
60	Ir	< ПО	< ПО
61	Pt	0,08	0,02
62	Au	0,14	0,10
63	Hg	< ПО	< ПО
64	Tl	< ПО	< ПО
65	Pb	1,33	0,15
66	Bi	0,02	< ПО
67	Th	0,03	< ПО
68	U	< ПО	< ПО
69	Pb	0,02	< ПО

Примечания:

\* возможно загрязнение прибора

\*\* наложение с изотопами хлора

\*\*\* наложение с изотопом аргона

ПО – предел обнаружения

В соответствии с ГОСТ 14261-77 [138] для соляной кислоты марки «осч 20-4» нормируется большее число показателей, чем для марки «осч 7-4» (23 и 10 соответственно) и нормы допуска более жесткие, по некоторым показателям отличающиеся в 2-10 раз. Однако данные масс-спектрометрических измерений, приведенные в таблице 5.4, показали, что кислота марки «осч 7-4» производства ОАО «ГИРЕДМЕТ» чище более, чем по 15 химическим элементам, содержащимся в кислоте в виде примесей. Вероятной причиной присутствия в кислоте производ-



ства Компании «Сигма-Тек» таких примесей, как Na, Mg, Al, Pb является использование стеклянных бутылей в качестве тары для хранения, так как соляная кислота способна частично разрушать стекло и выщелачивать его компоненты, поэтому предпочтительнее для хранения соляной кислоты использовать полимерную тару.

Для приготовления СО состава раствора соляной кислоты выбрана соляная кислота марки «осч 7-4» производства ОАО «ГИРЕДМЕТ». В качестве растворителя использована деионизированная вода с удельной электропроводностью 0,04 мкСм/см, произведенная на установке для получения ультрачистой воды “Simplicity UV”, принадлежащей ФГУП «УНИИМ».

С использованием выбранных реактивов приготовлена и расфасована новая партия материала СО состава раствора соляной кислоты в объеме 10 дм<sup>3</sup>. Для фасовки материала СО состава раствора соляной кислоты были выбраны узкогорлые флаконы из полиэтилена высокого давления вместимостью 250 см<sup>3</sup>, снабженные заглушкой и завинчивающейся крышкой, предназначенные для хранения и транспортировки жидких материалов – спиртов, летучих жидкостей и жидкостей с высокой текучестью.

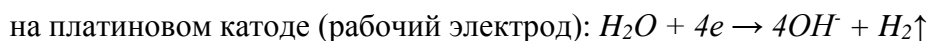
Для гарантированного обеспечения герметичности и отсутствия испарения хлороводорода крышка и горло каждого флакона были покрыты слоем парафина путем погружения в расплавленный парафин верхней части флакона, заполненного материалом СО состава раствора соляной кислоты.

#### *5.2.2.3 Результаты испытаний СО состава раствора соляной кислоты*

Методика испытаний стандартного образца состава раствора соляной кислоты включает в себя следующие этапы: разработка методики измерений молярной концентрации соляной кислоты в материале СО методом кулонометрического титрования; установление аттестованного значения СО; исследование стабильности материала СО; расчет погрешности аттестованного значения СО. При разработке СО состава раствора соляной кислоты исследование однородности материала СО не проводили, так как материал данного стандартного образца является истинным раствором.

#### *Разработка методики измерений молярной концентрации соляной кислоты в материале СО методом кулонометрического титрования*

Методика измерений молярной концентрации соляной кислоты в материале СО с применением эталона основана на электрохимическом генерировании на рабочем электроде гидроксил-ионов и титровании ими ионов водорода, образовавшихся при диссоциации соляной кислоты, с потенциометрической индикацией конечной точки с помощью комбинированного стеклянного электрода. При этом протекают реакции:



в растворе:  $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

Взвешивание пробы соляной кислоты осуществляли с помощью полиэтиленового шприца вместимостью 10 см<sup>3</sup> с использованием пластикового наконечника без иглы (для уменьшения испарения пробы во время взвешивания). Шприц с раствором соляной кислоты взвешивали до и после ввода пробы в кулонометрическую ячейку и по разности масс находили массу навески введенной в ячейку пробы. Основные параметры методики измерений молярной концентрации соляной кислоты методом кулонометрического титрования с применением эталона приведены в Приложении А.

*Установление аттестованного значения СО состава соляной кислоты*

Случайным образом от приготовленной партии было отобрано 3 экземпляра СО и на них проведено по три измерения молярной концентрации ионов водорода с применением эталона ГЭТ 176-2010. Результаты измерений приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 - Результаты измерений концентраций ионов водорода,  $v$ , моль/кг, и  $C_i$ , моль/дм<sup>3</sup>, в материале партии № 1 стандартного образца состава раствора соляной кислоты методом кулонометрического титрования с применением эталона ГЭТ 176-2010

№ измерения	№ флакона	Результат измерений концентрации ионов водорода в соляной кислоте, $v_i$ , моль/кг	$v_{ср.}$ , моль/кг	Плотность раствора соляной кислоты, кг/м <sup>3</sup> , при 20°C	Результат измерений молярной концентрации ионов водорода в соляной кислоте, $C_i$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{ср.}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Отн. СКО, %	Отн. НСП, % (из паспорта ГЭТ 176-2010)
1	37	0,100170	0,10019	1,00122	0,100048	0,10007	0,007	0,013
2	37	0,100191			0,100069			
3	37	0,100166			0,100044			
4	15	0,100198			0,100076			
5	15	0,100228			0,100107			
6	15	0,100201			0,100080			
7	2	0,100215			0,100093			
8	2	0,100173			0,100051			
9	2	0,100186			0,100064			

За аттестованное значение молярной концентрации ионов водорода принято среднее арифметическое значение по девяти результатам измерений, представленным в таблице 5.6.

В период выполнения измерений по установлению аттестованного значения партии № 1 СО состава раствора соляной кислоты на эталоне ГЭТ 176-2010 были проведены измерения концентрации ионов водорода в аналогичном СО состава раствора соляной кислоты MRC HCl производства Национального института метрологии, стандартизации и промышленного качества INMETRO, Бразилия. Аттестованной характеристикой СО производства INMETRO явля-

ется концентрация ионов водорода в соляной кислоте, выраженная в единицах моль/кг и характеризующая количество вещества ионов водорода в одном килограмме раствора соляной кислоты. Результаты измерений, полученные с применением ГЭТ 176-2010 в единицах концентрации моль/кг, и аттестованное значение СО производства INMETRO приведены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 - Результаты измерений концентрации ионов водорода в СО состава раствора соляной кислоты MRC HCl производства INMETRO, Бразилия, методом кулонометрического титрования с применением ГЭТ 176-2010

№ измерения	Результат измерений концентрации ионов водорода, моль/кг
1	0,099729
2	0,099708
3	0,099730
Среднее значение, моль/кг	0,099722
Относительная стандартная неопределенность типа А, %	0,009
Относительная стандартная неопределенность типа В, %	0,009
Относительная суммарная стандартная неопределенность, %	0,013
Расширенная неопределенность в относительной форме, %	0,026
Результат измерений и абсол. расширенная неопределенность, моль/кг	0,099722 ± 0,000026
Аттестованное значение и расширенная неопределенность MRC HCl, моль/кг	0,0996932 ± 0,000025

По данным таблицы 5.7 видно, что результаты измерений концентрации ионов водорода в СО состава раствора соляной кислоты производства INMETRO, Бразилия, полученные на ГЭТ 176-2010, в пределах расширенной неопределенности согласуются с аттестованным значением СО производства INMETRO.

#### *Исследование стабильности материала СО состава соляной кислоты*

Исследование стабильности СО состава раствора соляной кислоты проведено из расчета подтверждения стабильности СО в течение предполагаемого срока годности экземпляра СО – 1 год. Период исследования стабильности – 8 месяцев. Исследования стабильности были проведены на пробной партии СО состава раствора соляной кислоты, приготовленной в феврале 2010 г.

Согласно рекомендациям Р 50.2.031 [139], для оценки погрешности (неопределенности) от нестабильности аттестованной характеристики СО в течение выбранного периода исследования стабильности получают  $n$  результатов измерений,  $A_i$  ( $i=1,2,\dots,n$ ;  $n \geq 4$ ), %. Предпочтительно, чтобы в период исследования стабильности СО измерения были проведены через равные про-

межутки времени в течение периода, превышающего половину срока годности экземпляра СО. Выполняют обработку результатов измерений согласно алгоритму, изложенному в [139].

Отклонение результата измерения молярной концентрации соляной кислоты  $C_i$  в  $i$ -й момент времени от первоначального значения  $C_1 - d_i$  оценивали разностью

$$d_i = C_i - C_1, \quad (5.9)$$

где  $C_i$  – молярная концентрация ионов водорода в пробе материала СО в  $i$ -й момент времени, моль/дм<sup>3</sup>;

$C_1$  – первый результат, полученный в период исследования стабильности материала СО.

Проводили экспоненциальное сглаживание полученных значений  $d_i$  по формуле

$$U_i = \alpha d_i + (1 - \alpha)U_{i-1}, \quad (5.10)$$

где  $U_i$  – сглаженное значение разности результатов измерений в  $i$ -й момент времени.

В качестве начального значения  $U_1$  принимали  $d_1=0$ .

Значение  $\alpha$  принимали равным 0,3 согласно рекомендациям Р 50.2.031 [139].

В таблице 5.8 представлены разности текущих измерений  $d_i$ , промежуточные результаты для сглаживания, сглаженные значения  $G_i$  с коэффициентом сглаживания  $\alpha=0,3$  и текущие размахи  $R_i$ .

Таблица 5.8 - Результаты исследования стабильности материала СО состава раствора соляной кислоты

Номер измерения $i$	Дата выполнения измерений	$C_i$ , %	$d_i$ , %	$\alpha d_i$ , %	$(1-\alpha)G_{i-1}$ , %	$G_i$ , %	$R_i$ , %
1	02.2010	0,099975	0,000000	0	0	0	-
2	04.2010	0,099948	-0,000027	-8,1E-06	0	-8,1E-06	8,10E-06
3	06.2010	0,099983	0,000008	2,4E-06	-5,67E-06	-3,27E-06	4,83E-06
4	08.2010	0,099961	-0,000014	-4,2E-06	-2,29E-06	-6,49E-06	3,22E-06
5	10.2010	0,099954	-0,000021	-6,3E-06	-4,54E-06	-1,08E-05	4,35E-06

Средний скользящий размах  $\bar{R} = 5,126E-06$ .

В соответствии с рекомендациями [139] предположили линейную модель зависимости сглаженных оценок погрешности от нестабильности  $G_n$

$$G_n = at_n + \varepsilon_n, \quad (5.11)$$

где  $a$  – коэффициент линейной зависимости от нестабильности;

$\varepsilon_n$  – значение случайной погрешности результатов измерений в момент времени  $t_n$ .

Вычисленные по экспериментальным данным значения параметров:

коэффициент  $a = -1,384E-06$ ;

стандартное отклонение коэффициента  $a$   $S_a = 7,870E-07$ ;

стандартное отклонение сглаженных оценок  $S_G = 4,562E-06$ .

Для обоснования зависимости погрешности от нестабильности от времени проверили гипотезу о равенстве нулю коэффициента  $a$ , сравнивая вычисленное значение статистики  $\hat{t}$  с квантилью распределения Стьюдента со степенью свободы  $(N-1)$ ,  $t_{(N-1);0,95}$ . Гипотезу о равенстве нулю коэффициента  $a$  принимают, если выполняется неравенство

$$\hat{t} \leq t_{(N-1);0,95}. \quad (5.12)$$

По результатам расчетов  $\hat{t} = 1,76 < t_{(7;0,95)} = 2,13$ , следовательно, зависимость аттестованного значения СО от времени хранения материала СО в течение исследуемого срока является незначимой, следовательно, материал СО состава раствора соляной кислоты может быть признан стабильным в течение исследуемого срока – одного года.

В соответствии с рекомендациями [139] оценили стандартную неопределенность от нестабильности материала СО в момент времени  $t=12$  месяцев в относительной форме по формуле

$$u_{stab} = s_a t / C_1 \cdot 100\% = 0,009\% \quad (5.13)$$

Систематическую погрешность от нестабильности материала СО для доверительной вероятности  $P=0,95$  оценили согласно РМГ 43 [140] по формуле

$$\Theta_{stab} = 1,1 \cdot \sqrt{3} \cdot u_{stab} = 0,017\% \quad (5.14)$$

Оценка погрешности аттестованного значения СО

Границы относительной погрешности аттестованного значения СО состава раствора соляной кислоты оценивали по ГОСТ 8.736-2011 [96] как комбинацию случайной погрешности измерений, выраженной средним квадратическим отклонением,  $S(A)$ , и неисключенной систематической погрешности,  $\Theta$ .

Среднее квадратическое отклонение, которое вычисляли по формуле (5.1), составило  $S(A)=0,007\%$ .

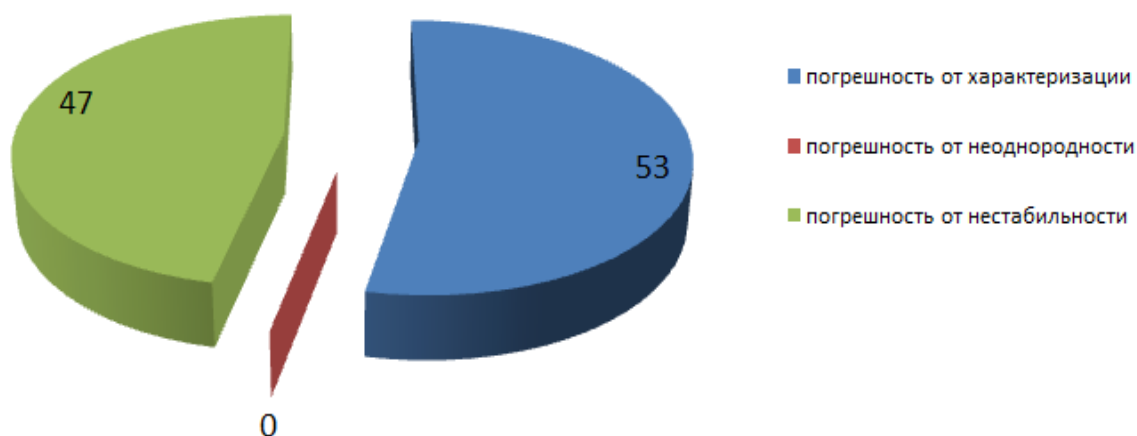
Неисключенную систематическую погрешность аттестованного значения оценивали по двум составляющим – значения НСП из паспорта ГЭТ 176-2010 и систематической погрешности от нестабильности материала СО по формуле

$$\Theta = k \sqrt{\sum \Theta_i^2} = \sqrt{\sum (k\Theta_i)^2} = \sqrt{0,013^2 + 0,017^2} = 0,0214\% \quad (5.15)$$

Границы относительной погрешности аттестованного значения при  $P=0,95$  составили  $\delta = \pm 0,04\%$ .

На рис. 5.5 приведено распределение вкладов составляющих погрешности аттестованного значения СО состава раствора соляной кислоты, включающих погрешность от характеристики (способа установления аттестованного значения) и нестабильности материала СО. Вклад погрешности от неоднородности показан нулевым, так как СО является истинным раствором.

Видно, что вклад погрешности от нестабильности в данном случае является значимым и практически равен вкладу от характеристики, что объясняется невысокой стабильностью растворов при хранении по сравнению с твердыми химическими веществами, отвечающими требованиям к материалам СО состава чистых веществ.



**Рис. 5.5** Распределение вкладов составляющих погрешности аттестованного значения СО состава раствора соляной кислоты

Стандартный образец состава раствора соляной кислоты внесен в Государственный Реестр стандартных образцов РФ под номером ГСО 9654-2009.

СО состава соляной кислоты был использован при сличении ГПЭ ГЭТ 176-2010 на основе кулонометрического титрования со вторичным эталоном ГВЭТ 176-1-2010 на основе объемного титриметрического метода анализа.

### 5.2.3 Создание СО состава хлорида калия (ГСО 9969-2011)

#### 5.2.3.1 Обоснование и общая характеристика разрабатываемого СО

Хлорид калия является исходным реактивом для изготовления широко применяемых стандартных образцов состава и свойств – СО состава хлорид-ионов и СО удельной электрической проводимости, кроме того, его используют при приготовлении растворов для заполнения электродов сравнения и электролитических ключей в потенциометрических измерениях. Консультативный Комитет по количеству вещества – метрология в химии ввиду важности применения и широкого распространения хлорида калия периодически проводит международные сличения по измерению содержания основного компонента в этом веществе. Стандартные образцы состава хлорида калия разработаны и выпускаются в США, Германии, Словакии, Китае, Бразилии.

Стандартный образец состава хлорида калия (калия хлористого) предназначен для проверки, калибровки, градуировки СИ, контроля метрологических характеристик при проведении

испытаний СИ, в том числе с целью утверждения типа; для метрологической аттестации методик измерений, контроля погрешности методик измерений в процессе их применения.

#### 5.2.3.2 Исследование материала СО состава хлорида калия

Материалом СО является реактив хлорида калия, партия SIAL 60130, производства «Сигма-Алдрич», США.

Для проверки чистоты реактива были проведены измерения элементного состава на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Nex Ion 300 D “Perkin Elmer” специалистами ФГУП «УНИИМ». Результаты масс-спектрометрических измерений в сравнении с характеристиками, заявленными изготовителем, приведены в таблице 5.9.

Таблица 5.9 – Элементный состав материала СО состава калия хлористого производства «Sigma Aldrich» по данным сертификата изготовителя и результатам масс-спектрометрических измерений

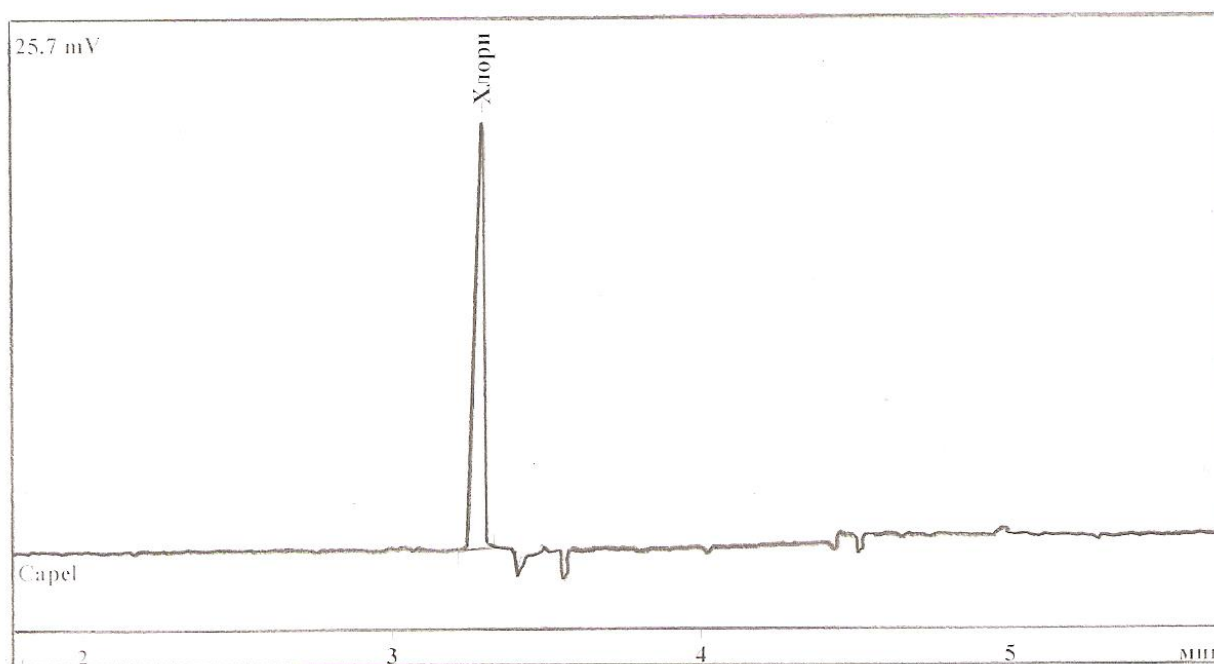
Наименование компонента	Массовая доля, %	
	Данные сертификата анализа «Sigma Aldrich»	Результаты масс-спектрометрического анализа
Хлорид калия, не менее	99,6	-
Кальций, не более	0,005	0,0007
Кадмий, не более	0,0005	0,000001
Кобальт, не более	0,0005	0,000001
Хром, не более	0,0005	0,000001
Медь, не более	0,0005	0,000003
Железо, не более	0,0002	0,0027
Магний, не более	0,001	0,000008
Марганец, не более	0,0005	0,00010
Натрий, не более	0,02	0,0096
Никель, не более	0,0005	0,00002
Свинец, не более	0,0005	0,000004
Цинк, не более	0,0005	0,000001
Бром, не более	0,05	0,0099
Йод, не более	0,002	0,0005
Фосфаты, не более	0,0005	-
Сульфаты, не более	0,003	-
Азотные соединения, не более	0,001	-
Бор, не более	-	0,003
Алюминий, не более	-	0,0003
Рубидий, не более	-	0,00067
Мышьяк, не более	-	0,0001
Селен, не более	-	0,0002
Кремний, не более	-	0,002
Фосфор, не более	-	0,001

Масс-спектрометрический анализ показал, что содержание примесных элементов в реактиве калия хлористого, используемого в качестве материала разрабатываемого СО, не превы-

шает значений, нормированных в сертификате анализа на реактив, за исключением железа, наличие которого не оказывает мешающего влияния на определение массовой доли калия хлористого методом кулонометрического титрования.

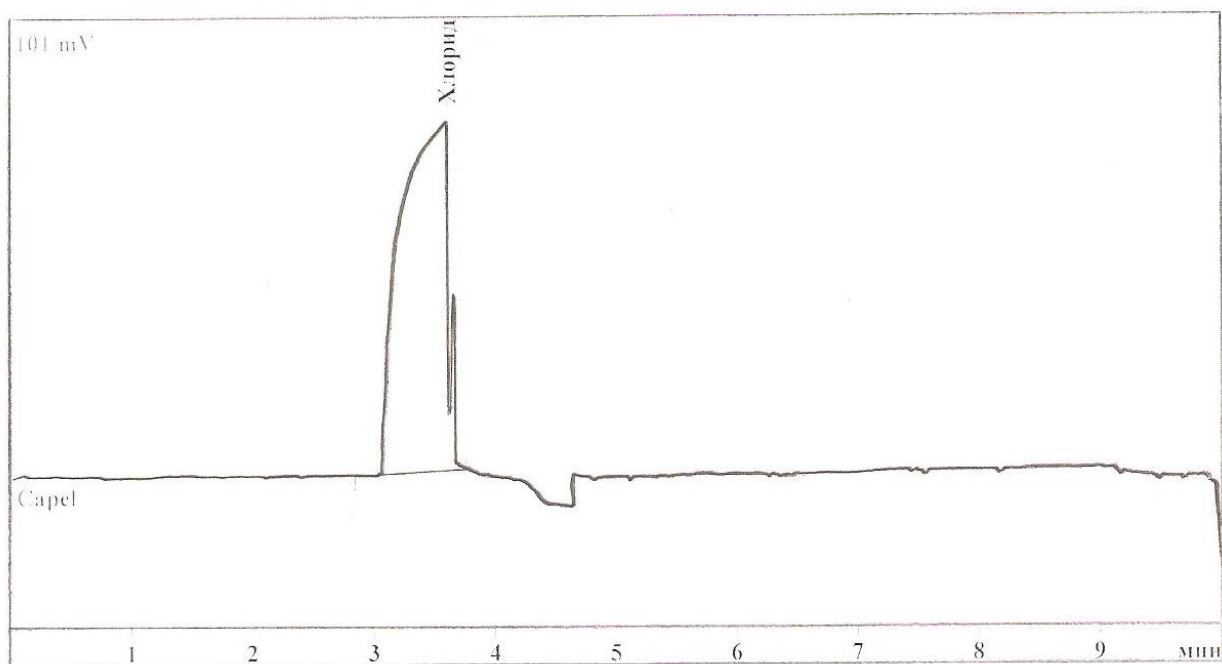
Дополнительно было проведено исследование материала СО состава хлорида калия на наличие посторонних ионов и катионов методом капиллярного электрофореза с использованием системы КАПЕЛЬ-103 М производства фирмы ООО «Люмэкс», г. Санкт-Петербург, специалистами аккредитованной лаборатории ФГУ «Уралтест». Градуировку системы капиллярного электрофореза КАПЕЛЬ-103 М проводили по аттестованным смесям, приготовленным путем разбавления стандартных образцов состава растворов ионов в дистиллированной воде в соответствии с [141, 142]. На графике, выдаваемом прибором – электрофореграмме – площадь пика пропорциональна концентрации определяемого катиона или аниона, время выхода отражает качественный состав, так как ввиду различной подвижности анионов и катионов они с разной скоростью выходят из колонки под действием электрического тока.

Для исследования анионного и катионного состава материала СО состава хлорида калия готовили его 1 % раствор путем разбавления в дистиллированной воде по ГОСТ 6709-72 [143] навески массой 0,25 г в колбе вместимостью 25 см<sup>3</sup> и проводили измерения полученного раствора на системе КАПЕЛЬ-103 М. Затем раствор разбавляли в 50 раз путем отбора аликвоты 2,0 см<sup>3</sup> и доведением до метки дистиллированной водой по [143] в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>, в результате получали 0,02 % раствор материала СО состава хлорида калия, который анализировали с помощью системы КАПЕЛЬ-103 М. Электрофореграммы данных растворов приведены на рис. 5.6 - 5.9.

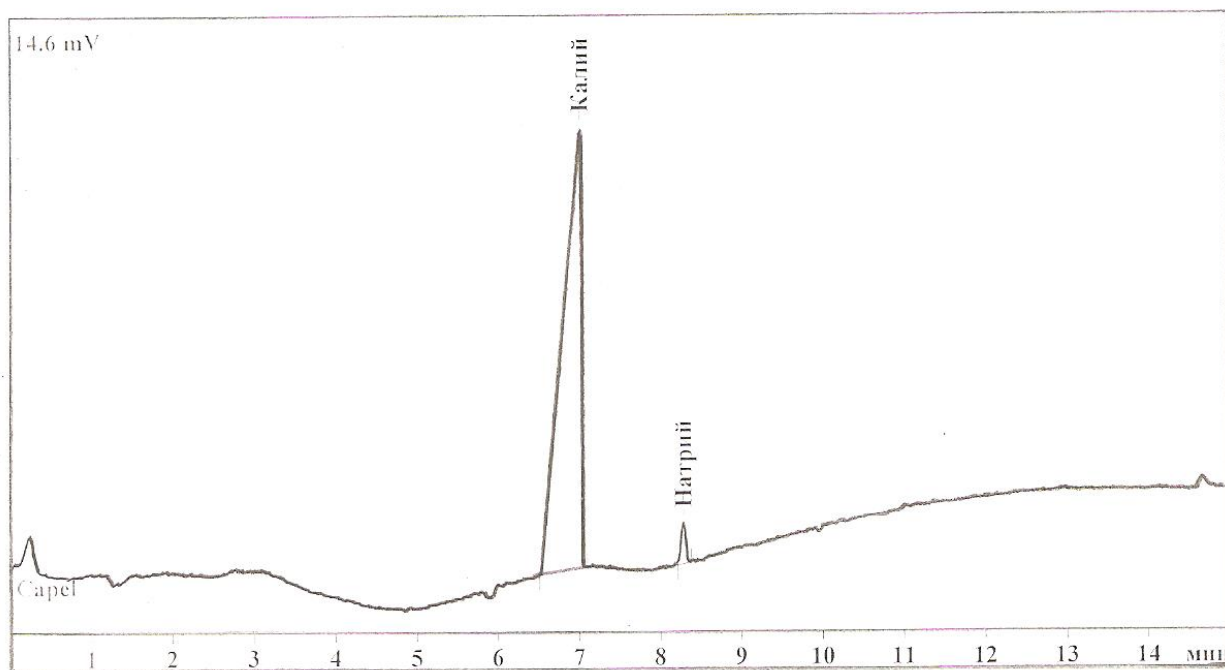


**Рис.5.6** Электрофореграмма 1 % раствора материала СО состава хлорида калия (исследование анионного состава)

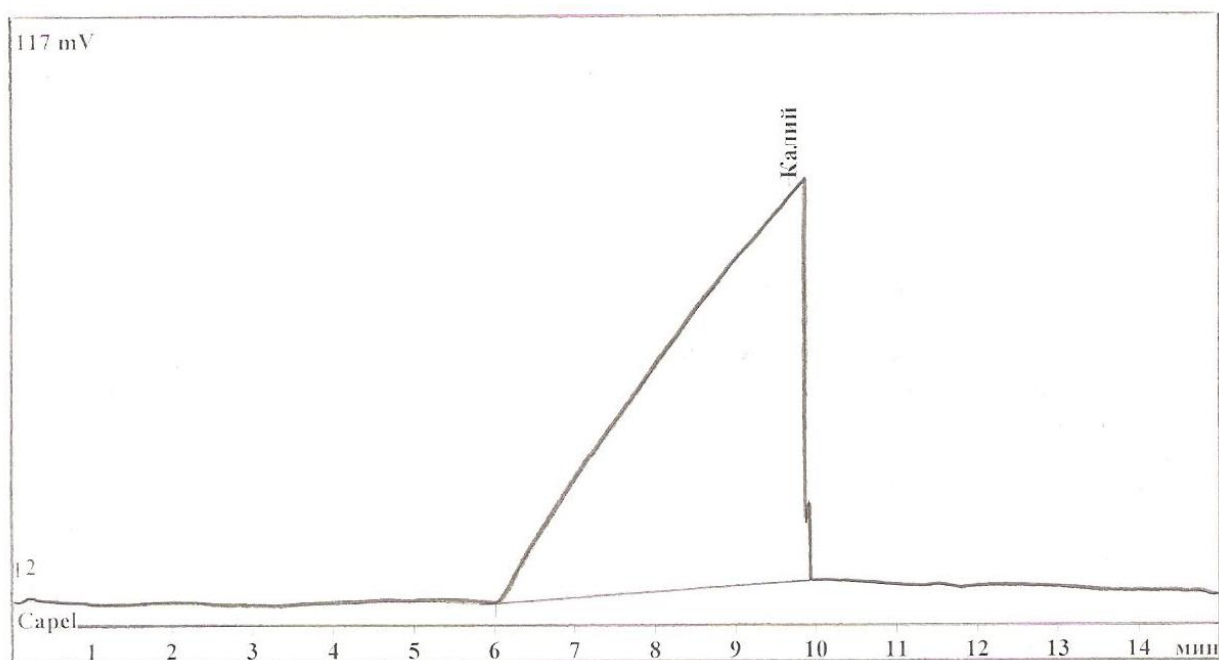




**Рис.5.7** Электрофореграмма 0,02 % раствора материала СО состава хлорида калия (исследование анионного состава)



**Рис.5.8** Электрофореграмма 1 % раствора материала СО состава хлорида калия (исследование катионного состава)



**Рис.5.9** Электрофореграмма 0,02 % раствора материала СО состава хлорида калия (исследование катионного состава)

На электрофореграммах на рис.5.6, 5.7 имеется один пик, соответствующий хлорид-иону, и отсутствуют пики, характерные для других анионов, что подтверждает их отсутствие на уровне обнаружения для данного метода.

Как видно из рис.5.8, в случае 1 % раствора эта концентрация очень велика и разделение ионов не происходит, ионы калия и натрия выходят в течение длительного времени одновременно. После уменьшения концентрации раствора до 0,02 % (рис. 5.9) удастся четко разделить и зафиксировать наличие примеси - иона натрия наряду с присутствием основного катиона - калия.

В таблице 5.10 представлены результаты измерений массовой концентрации хлорид-ионов и ионов калия, а также рассчитанные на основе этих данных значения массовой доли хлорида калия в материале СО.

Массовую долю хлорида калия в материале СО,  $W$ , % вычисляли по уравнению:

$$W = \frac{CV}{10000m} \frac{M_{KCl}}{M_x} \frac{V_{мк}}{V_{ал}} \quad (5.16)$$

где  $C$  - результат измерений массовой концентрации хлорид-ионов с помощью системы капиллярного электрофореза КАПЕЛЬ-103, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  - объем мерной колбы, в котором растворена навеска материала СО состава хлорида калия, см<sup>3</sup>;

$m$  - масса навески материала СО состава хлорида калия, г;

$M_{KCl}$  - молярная масса хлорида калия, г/моль;

$M_x$  - молярная масса хлорид-ионов или ионов калия при расчете с использованием экспериментальных данных анализа анионного или катионного состава соответственно, г/моль;

$V_{м.к}$  - объем мерной колбы, в которой проводили разведения раствора материала СО состава хлорида калия, см<sup>3</sup>;

$V_{ал}$  - объем аликвоты, который отбирали для разведения раствора материала СО состава хлорида калия, см<sup>3</sup>.

**Таблица 5.10** Результаты измерений массовой концентрации хлорид-ионов и ионов калия с помощью системы капиллярного электрофореза КАПЕЛЬ-103 М и рассчитанные значения массовой доли основного компонента в материале СО состава хлорида калия

№	Наименование раствора	Результаты измерений массовой концентрации ионов в материале СО, мг/дм <sup>3</sup>			Результаты измерений МДОК в материале СО, %	
		хлорид-ионы	ионы калия	ионы натрия	по данным анализа анионного состава	данным анализа катионного состава
1	1% раствор материала СО состава хлорида калия	4772 ± 477	5788 ± 579	-	102± 10,2	110± 11
2	0,02 % раствор материала СО состава хлорида калия	97±9,7	94 ± 9,4	0,28 ± 0,03	98,2± 9,8	90,0± 9,0

По данным анализа катионного состава материала СО состава хлорида калия на разбавленном растворе (0,02 %) получено завышенное значение массовой концентрации ионов натрия, что в пересчете приводит к значению массовой доли хлорида натрия (0,17 ± 0,02) %. Этот результат не согласуется с результатами масс-спектрометрических измерений и с данными сертификата анализа производителя (см. таблицу 5.9). Возможно, причина завышения заключается в том, что небольшое количество ионов натрия могло сорбироваться при разбавлении исходного раствора материала СО в стеклянной посуде, а также в некорректном учете присутствия иона натрия в дистиллированной воде по ГОСТ 6709 [143].

Как видно по данным таблицы 5.10, результаты анализа материала СО состава хлорида калия методом капиллярного электрофореза подтвердили отсутствие в нем каких-либо анионов, кроме хлорид-ионов, и на уровне точности данного метода воспроизвели значение массовой доли основного компонента. Наиболее значимым результатом исследования является подтверждение отсутствия в материале СО других галогенид-ионов, так как определяемым элементом при измерении массовой доли хлорида калия методом кулонометрического титрования с применением эталона является хлорид-ион, следовательно, другие галогенид-ионы в случае их

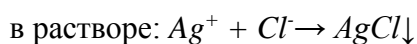
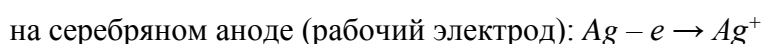
присутствия в материале СО могли бы оказывать мешающее влияние на результат измерений массовой доли основного компонента.

### 5.2.3.3 Результаты испытаний (аттестации) СО состава хлорида калия

Методика испытаний стандартного образца состава хлорида калия включает в себя следующие этапы: разработка методики измерений массовой доли основного компонента в материале СО состава хлорида калия методом кулонометрического титрования; исследование однородности материала СО и установление аттестованного значения СО; исследование стабильности материала СО; расчет расширенной неопределенности аттестованного значения СО. Поскольку требованием технического задания являлось представление метрологических характеристик СО в терминах неопределенности, оценку стандартной неопределенности от неоднородности материала СО проводили в соответствии с рекомендациями Р 50.2.058-2007 [144].

*Разработка методики измерений массовой доли основного компонента в материале СО состава хлорида калия методом кулонометрического титрования*

Методика измерений массовой доли основного компонента в материале СО состава хлорида калия основана на титровании хлорид-ионов электрогенерированными ионами серебра ( $Ag^+$ ) с потенциометрической индикацией конечной точки титрования с использованием серебряноселективного электрода в паре с электродом сравнения. При этом протекают реакции:



Основные параметры методики измерений приведены в Приложении А.

*Исследование однородности материала СО и установление аттестованного значения СО*

Исследование однородности материала СО проводили методом кулонометрического титрования путем трехкратных измерений содержания аттестуемого компонента в трех пробах, отобранных случайным образом от всего материала СО, с последующей обработкой результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа в соответствии с Р.50.2.058-2007 [144]. Результаты измерений МДОК хлорида калия приведены в таблице 5.11.

Таблица 5.11 - Результаты измерений массовой доли основного компонента в материале СО состава калия хлористого

Номер пробы, n	Номер наблюдения, j			Среднее значение, $X_n$
	1	2	3	
1	99,889	99,935	99,922	99,915
2	99,916	99,89	99,910	99,905
3	99,894	99,912	99,919	99,908

Вычислили среднеарифметическое значение всех результатов измерений МДОК в СО состава калия хлористого

$$\bar{x} = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J x_{nj}}{NJ} = 99,910 \%, \quad (5.17)$$

где  $x_{nj}$  –  $j$  результат измерения в  $n$ -й пробе,  
 $N$  – количество проб = 3;  
 $J$  – количество результатов измерений = 3.

Вычислили  $N$  средних результатов для каждой пробы и внесли результаты в таблицу 5.11

$$\bar{x}_n = \frac{\sum_{j=1}^J x_{nj}}{J}. \quad (5.18)$$

Вычислили сумму квадратов отклонений  $SS_e$  результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$SS_e = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (x_{nj} - \bar{x}_n)^2 = 0,000183 \%, \quad (5.19)$$

и сумму квадратов отклонений  $SS_h$  средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов

$$SS_h = J \sum_{n=1}^N (\bar{x}_n - \bar{x})^2 = 0,000158 \%. \quad (5.20)$$

Вычислили средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$\overline{SS}_e = \frac{SS_e}{N(J-1)} = 0,000305 \%, \quad (5.21)$$

и между пробами

$$\overline{SS}_h = \frac{SS_h}{(N-1)} = 0,0000790 \%. \quad (5.22)$$

Стандартная неопределенность от неоднородности материала СО составила

$$u_h = \frac{1}{3} \sqrt{\overline{SS}_e} = 0,00582 \%. \quad (5.23)$$

Установление аттестованного значения МДОК проводили по данным исследования однородности материала СО, принимая за аттестованное значение СО среднее арифметическое по серии из 9 измерений, выполненных методом кулонометрического титрования с применением эталона.

### *Исследование стабильности материала СО*

Исследование стабильности материала СО состава калия хлористого при разработке СО не проводили. Исходя из имеющихся сведений о химических свойствах калия хлористого и о стабильности его химических аналогов (СО состава натрия хлористого ГСО 4391-88, срок годности - 5 лет; СО состава калия хлористого производства Национального института стандартов и технологий NIST, США SRM 999b – срок годности 10 лет), для СО состава калия хлористого был установлен минимальный срок годности – 1 год.

В течение двух лет с момента создания СО состава калия хлористого были проведены исследования стабильности, показавшие, что зависимость аттестованного значения СО от времени хранения материала СО в течение двух лет является незначимой и находится на уровне среднего квадратического отклонения измерений с применением ГЭТ 176-2010. В дальнейшем планируется продолжить экспериментальные исследования стабильности аттестованного значения СО и по их результатам увеличить срок годности СО.

#### *Оценка метрологических характеристик СО состава калия хлористого*

Суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения СО определена из уравнения

$$u_c(\bar{A}) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2} = 0,0105 \% \quad (5.24)$$

где  $u_{char}$  - стандартная неопределенность от способа аттестации СО, оцениваемая по формуле

$$u_{char} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2} = \sqrt{0,0053^2 + 0,0071^2} = 0,00870 \% \quad (5.25)$$

$u_h$  – стандартная неопределенность от неоднородности СО ( $u_h=0,00582$  %);

$u_{stab}$  - стандартная неопределенность от нестабильности материала СО ( $u_{stab} = 0$ ).

Расширенная неопределенность аттестованного значения СО состава калия хлористого оценена по формуле

$$U = k \cdot u_c(\bar{X}) = 0,021 \% \quad (5.26)$$

где  $k$  - коэффициент охвата, принимаемый при допущении равномерного распределения вероятности равным  $k = 2$ .

На рис. 5.10 приведено распределение вкладов составляющих неопределенности от неоднородности материала СО, от характеристики (способа установления аттестованного значения) и нестабильности в расширенную неопределенность аттестованного значения СО состава хлорида калия

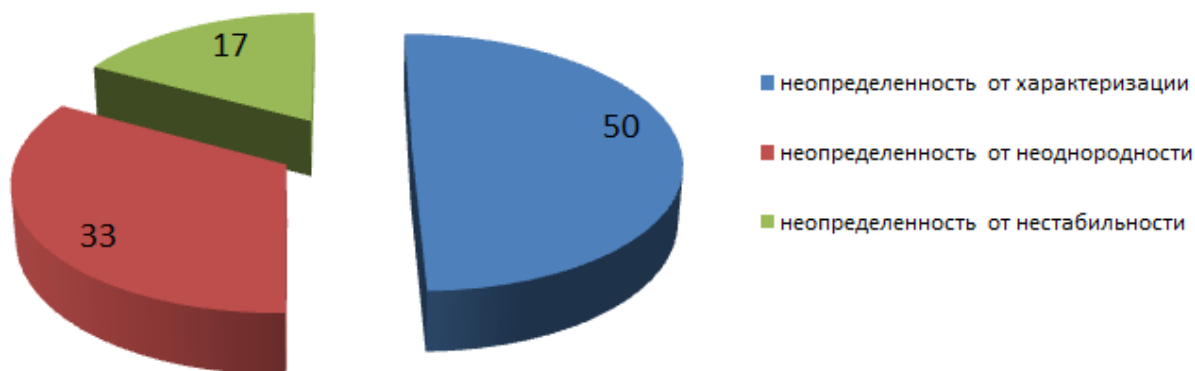


Рис. 5.10 Распределение вкладов составляющих неопределенности аттестованного значения СО состава калия хлористого

Видно, что основной вклад в неопределенность аттестованного значения разработанного СО состава хлорида калия вносит неопределенность от характеристики, вклад от неоднородности материала СО практически вдвое превышает вклад от нестабильности. Подобное распределение вкладов является достаточно типичным, при этом видно, что повышение однородности материала СО может привести к улучшению метрологических характеристик данного СО.

Стандартный образец состава калия хлористого внесен в Государственный Реестр стандартных образцов РФ под номером ГСО 9969-2011.

### 5.3 Выводы по главе 5

1 С применением эталона были разработаны три новых типа стандартных образцов: СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты (ГСО 9655-2010), СО состава раствора соляной кислоты (ГСО 9654-2010) и СО состава калия хлористого (ГСО 9969-2011).

2 СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты предназначен для передачи единиц величин от эталона стандартным образцам и средствам измерений состава химических веществ на основе реакций комплексообразования. Аттестованной характеристикой СО является массовая доля ЭДТУ ( $A=99,79\%$ ), абсолютная погрешность аттестованного значения не превышает  $0,05\%$ . Исследование материала СО проведено методами термogrавиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК) с использованием термоанализатора, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром, и ИК-спектроскопии. Показано, что при нагревании ЭДТУ до  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  не происходит выделения летучих компонентов. Методом ИК-спектроскопии подтверждено отсутствие примесей в материале СО состава ЭДТУ. По результатам проведенных исследований сделан вывод, что для удаления гигроскопической влаги из материала СО состава ЭДТУ можно рекомендовать типичную температуру сушки химических реактивов ( $105 - 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Проведены исследования, подтвердившие стабильность СО (неизмен-

ность значения аттестованной характеристики) в течение пяти лет. СО состава ЭДТУ широко применяется для градуировки и контроля качества результатов измерений массовой доли азота анализаторов на основе метода Кьельдаля и Дюма.

3 СО состава раствора соляной кислоты предназначен для передачи единиц величин от эталона стандартным образцам и средствам измерений состава химических веществ на основе реакций нейтрализации. Аттестованной характеристикой СО является молярная концентрация ионов водорода в соляной кислоте ( $C=0,10007$  моль/дм<sup>3</sup>), границы относительной погрешности аттестованного значения не превышает 0,04 %. По результатам масс-спектрометрического анализа выбраны наиболее чистые реактивы для приготовления материала СО. Материал СО расфасован в узкогорлые флаконы из полиэтилена высокого давления вместимостью 250 см<sup>3</sup>, снабженные заглушкой и завинчивающейся крышкой, предназначенные для хранения и транспортировки жидких материалов и жидкостей с высокой текучестью, дополнительно горло каждого флакона покрыли слоем парафина. Проведенные исследования подтвердили стабильность значения аттестованной характеристики СО в течение одного года.

4 СО состава калия хлористого предназначен для передачи единиц величин от эталона стандартным образцам и средствам измерений состава химических веществ на основе реакций осаждения. Аттестованной характеристикой СО является массовая доля калия хлористого ( $A=99,910$  %), абсолютная расширенная неопределенность аттестованного значения не превышает 0,021 %. Исследование материала СО проведено методами масс-спектрометрии и ионного электрофореза, подтвердившими высокую чистоту исходного реактива и отсутствие в материале СО других анионов, кроме хлорид-ионов. СО состава хлорида калия может быть успешно применен для градуировки анализаторов хлорида калия на крупнейшем предприятии ОАО «Уралкалий».



## Выводы

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

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

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

4. Разработана государственная поверочная схема в ранге национального стандарта ГОСТ Р 8.375.1-2011, которая предусматривает передачу единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах

рабочим средствам измерений с помощью стандартных образцов и высокоточных измерительных установок. Последнее позволит обеспечить более эффективную систему передачи единиц при создании достаточного количества измерительных установок в различных регионах России.

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

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

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

## Список основных сокращений и условных обозначений

- ГПЭ – государственный первичный эталон;
- ГЭТ 176-2010 – Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования;
- НМИ – национальный метрологический институт;
- КТТ – точка конца титрования;
- МДОК – массовая доля основного компонента;
- МХ – метрологические характеристики;
- ПО – предел обнаружения;
- СИ – средство измерений;
- СО – стандартный образец;
- УВТ 14-А-81 – Установка высшей точности для воспроизведения массовой доли основного вещества в стандартных образцах химических веществ методом кулонометрического титрования;
- ЭДТУ – этилендиаминтетрауксусная кислота;
- СМС (calibration and measurement capability) – калибровочные и измерительные возможности;
- $m$  – масса, г;
- $Q$  – количество электричества, Кл;
- $M$  – молярная масса, г/моль;
- $z$  – число электронов, принимающих участие в реакции;
- $F$  – константа Фарадея, Кл/моль;
- $\eta$  – выход по току;
- $I$  – сила тока, А;
- $i$  – плотность тока, А/см<sup>2</sup>;
- $\omega$  – количество вещества, отнесенное к массе пробы, моль/кг;
- $u_A$  – стандартная неопределенность, оцениваемая по типу А;
- $u_B$  – стандартная неопределенность, оцениваемая по типу В;
- $u_c$  – суммарная стандартная неопределенность;
- $U$  – расширенная неопределенность;
- $k$  – коэффициент охвата.

### Список использованных источников

- 1 ГОСТ Р 8.735.0-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.
- 2 Minutes of 5<sup>th</sup> CCQM meeting, Feb 1999, Paris (отчет о пятой встрече Консультативного комитета по количеству вещества, февраль 1999 г., г. Париж).
- 3 МИ 2639-2001 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений массовой доли компонентов в веществах и материалах. – Екатеринбург : УНИИМ, 2001. – 9 с.
- 4 ГОСТ Р 8.735.1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования. – М.: Стандартинформ, 2012. – 12 с.
- 5 Зозуля, А.П. Кулонометрический анализ / А.П. Зозуля. —М.: Химия, 1965.- 104 с.
- 6 Агасян, П.К. Кулонометрический метод анализа / П.К. Агасян, Т.К. Хамракулов. – М.: Химия, 1984. – 168 с.
- 7 Алимарин, И.П. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / Под ред. И. П. Алимариной, В. М. Иванова.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 208 с.
- 8 Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. М: Бином, 2003. – 592с.
- 9 Coulometric determination of dissolved hydrogen with a multielectrolytic modified carbon felt electrode-based sensor / H. Matsuura, Y. Yamawaki, K. Sasaki and etc. // Journal of Environmental Sciences. – 2013. – Vol. 25. – Issue 6. – P. 1077-1082.
- 10 Weppner, W. Electrochemical characterization and preparation of semiconducting materials / W. Weppner // Solid State Ionics. – 1986. – Vol. 18-19. – Part 2. – P. 873-877.
- 11 Purification of potassium dichromate and its assay by precise coulometric titration / T. Yoshimori, T. Tanaka, M. Ogawa, T. Horikoshi // Anal. Chim. Acta. – 1973. – Vol. 63. – Issue 2. – P. 351-357.
- 12 Lingane, J. J. Current efficiency and titration efficiency in coulometric titrations with electrogenerated ceric ion determination of iodide / J. J. Lingane, C.H. Langford, F.C. Anson // Anal. Chim. Acta. – 1957. – Vol. 16. – P. 165-174.
- 13 Soto Perera, M.A. de. Thin-layer hydrodynamic biamperometric end-point detection: application to the coulometric titration of arsenic(III) with bromine / M.A. de Soto Perera, D.J. Curran // Anal. Chim. Acta. – 1980. – Vol. 119. – Issue 2. – P. 251-261.
- 14 Asakai, T. Precise coulometric titration of cerium(IV) as an oxidising agent with electrogen-

erated iron(II) and reliability in cerium(IV) standardisation with sodium thiosulfate / T. Asakai, A. Hioki // *Anal. Methods.* – 2012. – Vol. 4. – P. 3478-3483.

15 Hioki, A. Accuracy in the precise coulometric titration of ammonia and ammonium ion with electrogenerated hypobromite / A. Hioki, M. Kubota, A. Kawase // *Talanta.* – 1991. – Vol. 38. – Issue 4. – P. 397-404.

16 Takahashi, N. Continuous coulometric titration of micro-quantities of iron in water / T. Takahashi, H. Sakurai // *Talanta.* – 1962. – Vol. 9. – Issue 3. – P. 195-203.

17 Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector / K.M. Johnson, K.D. Wills, D.B. Butler and etc. // *Marine Chemistry.* – 1993. – Vol. 44. – Issues 2-4. – P. 167-187.

18 Catherine Goyet, Sally D Hacker. Procedure for calibration of a coulometric system used for total inorganic carbon measurements of seawater // *Marine Chemistry.* – 1992. – Vol. 38. – Issues 1-2. – P. 37-51.

19 Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: measurement and internal consistency of underway TCO<sub>2</sub> concentrations / K. M. Johnson, A. Körtzinger, L. Mintrop and etc. // *Marine Chemistry.* – 1999. – Vol. 67. – P. 123-144.

20 Yoshimori, T. Precise coulometric determination of iron in iron ores with electrogenerated manganese(III) fluoride / T. Yoshimori, T. Tanaka // *Talanta.* – 1975. – Vol. 22. – Issue 1. – P. 33-39.

21 Metters, B. Coulometric titration of acids in isopropanol—I: A rapid direct method for the determination of carbon in steel / B. Metters, B.G. Cooksey, J.M. Ottaway // *Talanta.* – 1972. – Vol. 19. – Issue 12. – P. 1605-1610.

22 Kurusu, K. Coulometric argentometric determination of microamounts of sulphur in iron and steel after reduction to hydrogen sulphide with iron(II) in strong phosphoric acid medium / K. Kurusu, T. Yamamoto // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – Vol. 244. – P. 59-62.

23 Newman, R.C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum—1. Coulometric studies of FeCr and FeCrMo alloys / R.C. Newman // *Corrosion Science.* – 1985. – Vol. 25. – Issue 5. – P. 331-339.

24 Dong, S. A study on iodide ions as the coulometric titrant in coulometric titration of microamounts of silver, palladium and their mixtures / S. Dong // *Proceedings of the Sixth International Precious Metals Institute Conference.* – Newport Beach, California, 1982. – P. 429-440.

25 Lingane, J.J. Coulometric titration of gold with electrogenerated chloro-cuprous ion / J.J. Lingane // *Anal. Chim. Acta.* – 1958. – Vol. 19. – P. 394-401.

26 Dong, S. Precise coulometric titration of precious metals—II. Determination of platinum(IV) with electrogenerated chlorocuprous ion in KCl-Cu-EDTA buffer medium / S. Dong // *Talan-*

ta. – 1995. – Vol. 42. – Issue 1. – P. 49-53.

27 Dong, S. Precise coulometric titration of precious metals III. Determination of gold (III) with electrogenerated chlorocuprous ion in KCl-Cu-EDTA buffer medium / S. Dong, X. Yang // *Talanta*. – 1996. – Vol. 43. – Issue 7. – P. 1109-1115.

28 Goode, G. C. High-precision analysis of nuclear materials by constant-current coulometry : Part II. Determination of thorium / G. C. Goode, W. T. Jones // *Anal. Chim. Acta*. – 1967. – Vol. 38. – P. 363-368.

29 Lingane, J.J. A new coulometric titration method application to the determination of uranium / J. J. Lingane // *Anal. Chim. Acta*. – 1970. – Vol. 50. – Issue 1. – P. 1-14.

30 Tanaka, T. Further developments in the high-precision coulometric titration of uranium / T. Tanaka, G. Marinenko, W.F. Koch // *Talanta*. – 1985. – Vol. 32. – Issue 7. P. 525-530.

31 Barek, J. Coulometric determination of benzidine, 3,3'-dimethylbenzidine and 3,3'-dimethoxybenzidine with manganese(III) sulfate / J. Barek, A. Berka, J. Zima // *Microchemical Journal*. – 1986. – Vol. 34. – Issue 2. – P. 166-167.

32 Edholm, L.E. A coulometric method for the assay of some easily oxidized organic substances with iodine as an oxidizing agent / L.E. Edholm // *Talanta*. – 1976. – Vol. 23. – Issue 10. – P. 709-713.

33 Nakamura, K. Coulometric decimilligram determination of carbon and hydrogen in organic compounds / K. Nakamura, K. Ono, K. Kawada // *Microchemical Journal*. – 1972. – Vol. 17. – Issue 3. – P. 338-346.

34 Coulometric titration of D(+)-glucose using its enzymatic oxidation / T. Tanaka, E. Shutto, T. Mizoguchi, K. Fukushima // *Anal Sci*. – 2001. – Vol. 17. – Issue 2. – P. 277-80.

35 Determination of some thiophosphorus insecticides based on coulometric titration with the anodically generated chlorine: a further insight in the reaction mechanism in aqueous medium / W. Ciesielski, M. Skowron, P. Bałczewski, A. Szadowiak // *Talanta*. – 2003. – Vol. 60. – Issue 4. – P. 725-732.

36 Truedsson, L.-A. A general method for coulometric titration of alkyilanilines with bromine / L.-A. Truedsson, B.E.F. Smith // *Talanta*. – 1979. – Vol. 26. – Issue 6. – P. 487-491.

37 Nikolic, K. Coulometric determination of some antiasthmatics / K. Nikolic, L. Arsenijevec, M. Bogavac // *Journal of Pharm. and Biomedic. Analysis*. – 1993. – Vol. 11. – Issue 3. – P. 207-210.

38 Сиракян, М. А. Применение метода кулонометрического титрования в анализе некоторых лекарственных препаратов / М. А. Сиракян, К. Л. Хуршудян // *Химический журнал Армении*. – 2002. – Т. 55. – №3. – С. 79-84.

39 Кулонометрическое определение глутаминовой кислоты / С.Г. Абдуллина, О.А. Лира, И.К. Петрова и др. // *Фармация*. – 2009. – № 5. – С. 5-6.

40 Лира, О.А. Совершенствование фармацевтического анализа лекарственных средств ряда кислот и солей с помощью гальваностатической кулонометрии : автореф. дисс. ... канд. фарм. наук : 14.04.02 / Лира Ольга Андреевна. – М., 2011. – 24 с.

41 Christian, D. A coulometric determination of urea nitrogen in blood and urine / D. Christian, E. C. Knoblock, W.C. Purdy // *Clinical Chemistry*. – 1965. – Vol. II. – No. 7. – P. 704-707.

42 Brooks, M.A. Coulometric Determination of Activity of Acid or Alkaline Phosphatases in Serum I M.A. Brooks, W.C. Purdy // *Clinical Chemistry* -1972-V.18, № 5 P.503—508.

43 He, Z. K. Calibrationless determination of creatinine and ammonia by coulometric flow titration / Z. K. He, B. Fuhrmann, U. Spohn // *Analytical Biochemistry*. – 2000. – Vol. 283. – Issue 2. – P. 166-174.

44 Турова, Е.Н. Применение электрохимических методов для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и пищевых продуктов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Турова Елена Николаевна. – Казань, 2001. – 145 с.

45 Определение низкомолекулярных тиолов и дисульфидов в цельной крови и ее фракциях / Х.З. Брайнина, Г.В. Харина, Н.Ф. Захарчук и др. // *Вестник уральской медицинской академической науки*. – 2009. – Т. 1. – № 23. – С. 31-38.

46 Агапова, Н.М. Совершенствование фармацевтического анализа лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов с помощью гальваностатической кулонометрии : дис. ... канд. фарм. наук : 14.04.02 / Агапова Наталья Михайловна. – М., 2011. – 141 с.

47 Vajgand, V.J. Coulometric titration of bases in acetic acid and acetonitrile media / V.J. Vajgand, R. Mihajlović // *Talanta*. – 1969. – Vol. 16. – Issue 9. – P. 1311-1317.

48 Gaál, F.F. Biamperometric end-point detection with quinhydrone electrodes in coulometric neutralization titrations in nonaqueous media / F.F. Gaál, D.Lj. Kuzmić, R.I. Horvat // *Microchemical Journal*. – 1978. – Vol. 23. – Issue 4. – P. 417-425.

49 Mihajlović, R.P. Coulometric generation of acids and bases for acid–base titrations in nonaqueous solvents / R.P. Mihajlović, Lj.N. Jakšić, R.M. Džudović // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – Vol. 557. – Issues 1–2. – P. 37-44.

50 Bos, M. The coulometric titration of acids and bases in dimethylsulfoxide media / M. Bos, S.T. Ijpma, E.A.M.F. Dahmen // *Anal. Chim. Acta*. – 1976. – Vol. 83. – P. 39-47.

51 Pastor, T.J. Electrogenerated iodine as a reagent for coulometric titrations in alcoholic media / T.J. Pastor, V.V. Antonijević // *Anal. Chim. Acta*. – 1987. – Vol. 196. – P. 229-235.

52 Rapid and coulometric electriolysis for ion transfer at the aqueousorganic solution interface /A. Yoshuzumi, A. Uehara, M. Kasuno and etc. // *J. Electroanal. Chem*. 2005. – Vol. 581. – Issue 2. – P.275-282.

53 Li-Zi, Y. A study on the nonstoichiometry of tin oxides by coulometric titration / Y. Li-Zi, S. Zhi-Tong, W. Chan-Zheng // *Solid State Ionics*. – 1992. – Vol. 50. – Issues 3–4. – P. 203-208.

54 Kato, M. The coulometric determination of average valence of Pr in  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  / M. Kato, N. Saga, T. Sawamura and etc. // *Physica C: Superconductivity*. – 1994. – Vol. 235–240. – Part 2. – P. 815-816.

55 Pishahang, M. A novel coulometric titration setup—Principals, design and leakage minimization / M. Pishahang, E. Bakken, S. Stølen // *Thermochimica Acta*. – 2012. – Vol. 543. – P. 137-141.

56 Kim, J. J. Optimized surface pretreatments for copper electroplating / J. J. Kim, S.-K. Kim // *Applied Surface Science*. – 2001. – Vol. 183. – Issues 3–4. – P. 311-318.

57 Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, М.А. Моторина, Н.И. Никитина и др. – М.: Химия, 1984. – 296 с.

58 Анализ полимеризационных пластмасс : практ. руководство / под ред. В.Д. Безуглого. – М., Л.: Химия, 1965. – 512 с.

59 Tutundzic, P.S. Coulometrie und Das Coulomb als Universelle Urtitersubstanz / P.S. Tutundzic // *Anal. Chim. Acta*. – 1958. – Vol. 18. – № 1-2. – P. 60-68.

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

61 Taylor, J. K. Precise coulometric titration of acids and bases/ J.K. Taylor, S.W. Smith // *Journal of Research of the NBS – Section A. Physics and Chemistry*. – 1959. – Vol. 63A. – № 2. – P.153-159.

62 Marinenko, G. Precise coulometric titrations of halides / G. Marinenko, J.K. Taylor // *Journal of Research of the NBS – Section A. Physics and Chemistry*. – 1963. – Vol. 67A. – № 1. – P. 31-35.

63 Marinenko, G. Precise coulometric titrations of potassium dichromate / G. Marinenko, J.K. Taylor // *Journal of Research of the NBS – Section A. Physics and Chemistry*. – 1963. – Vol. 67A. – № 5. – P. 453-459.

64 Marinenko, G. High-precision coulometric iodimetry / G. Marinenko, J.K. Taylor // *Analytical Chemistry*. – 1967. – Vol. 39. – № 13. – P. 1568-1571.

65 Quayle, J.C. A precise coulometer / J.C. Quayle, F.A. Cooper // *Analyst*. – 1966. – Vol. 91. – P. 355-362.

66 Cooper, F.A. A precise coulometry: the titration of pure sodium carbonate/ F.A. Cooper, J.C. Quayle // *Analyst*. – 1966. – Vol. 91. – P. 363-373.



- 67 Eckfeldt, E.L. Precise Acid Standardization by Coulometric Titration Using Simplified Equipment / E.L. Eckfeldt, E.W. Shaffer // *Anal. Chim. Acta.* – 1965. – Vol. 37. – № 12. – P. 1534-1540.
- 68 Yoshimori, T. Precise coulometric titrations of the potassium hydrogen phthalate (NBS-SRM 84 d). The use of the Faraday constant as an international standard / T. Yoshimori, T. Tanaka // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* – 1979. – Vol. 52. – № 5. – P. 1366-1367.
- 69 Knoeck, J. A cell for high-precision constant-current coulometry with external generation of titrant / J. Knoeck, H. Diehl // *Talanta.* – 1969. – Vol. 16. – P. 567-573.
- 70 Yoshimori, T. Coulometric investigation on the use of single crystals of sodium chloride as a primary standard / T. Yoshimori, T. Tanaka // *Anal. Chim. Acta.* – 1971. – Vol. 55. – Issue 1. – P. 185-191.
- 71 Knoeck, J. Coulometric assay of the primary standards potassium dichromate and ammonium hexanitratocerate / J. Knoeck, H. Diehl // *Talanta.* – 1969. – Vol. 16. – Issue 2. – P. 181-193.
- 72 Asakai, T. Precise coulometric titration of sodium thiosulfate and development of potassium iodate as a redox standard / T. Asakai, M. Murayama, T. Tanaka // *Talanta.* – 2007. – Vol. 73. – Issue 2. – P. 346-351.
- 73 Purity of potassium hydrogen phthalate, determination with precision coulometric and volumetric titration - a comparison / S. Recknagel, M. Breitenbach, J. Pautz, D. Lück // *Anal. Chim. Acta.* – 2007. – Vol. 599. – Issue 2. – P. 256-263.
- 74 Evaluation of certified reference materials for oxidation–reduction titration by precise coulometric titration and volumetric analysis / T. Asakai, Y. Kakihara, Y. Kozuka and etc. // *Anal. Chim. Acta.* – 2006. – Vol. 567. – Issue 2. – P. 269-276.
- 75 Asakai, T. Determination of the purity of acidimetric standards by constant—current coulometry, and the intercomparison between CRMs / T. Asakai, M. Murayama, T. Tanaka // *Accred. Qual. Assur.* – 2007. – Vol. 12 – P. 151-155.
- 76 Mariassy, M. Link to the SI via primary direct methods / M. Mariassy, L. Vyskocil, A. Mathiasova // *Accred. Qual. Assur.* – 2000. – Vol. 5. – P. 437-440.
- 77 Pratt, K.W. Automated, high-precision coulometric titrimetry. Part I. Engineering and implementation / K. W. Pratt // *Anal. Chim. Acta.* – 1994. – Vol. 289. – Issue 2. P. 125-134.
- 78 Pratt, K.W. Automated, high-precision coulometric titrimetry. Part II. Strong and weak acids and bases / K. W. Pratt // *Anal. Chim. Acta.* – 1994. – Vol. 289. – Issue 2. P. 155-142.
- 79 A constant current coulometer for the high precision analysis of uranium / G. Finoly, W. Leidert, W. Stuber and etc. // *Fresenius J. Anal. Chem.* – 1997. – Vol. 358. – Issue 6. – P. 728-735.
- 80 Breitenbach, M. Precision constant coulometry system [Электронный ресурс]. – Berlin, 2006. – Режим доступа: [http://www.bam.de/en/service/publikationen/publikationen\\_medien/unikale\\_pruef/uep\\_101\\_en\\_1-1.pdf](http://www.bam.de/en/service/publikationen/publikationen_medien/unikale_pruef/uep_101_en_1-1.pdf).

81 CCQM-K73 Final Report / K.W. Pratt and etc. // Metrologia. – 2013. – Vol. 5. – Tech. Suppl. 08001. – 22 p.

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

83 ГОСТ Р 8.600-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений массовой доли основного вещества реактивов и особо чистых веществ титриметрическими методами. Общие требования. – М.: Изд. стандартов, 2003 г. – 12 с.

84 МИ 2150-91 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава фталевокислого кислого калия 2-го разряда. Методика выполнения измерений. – Екатеринбург: Уральский научно-исследовательский институт метрологии, 1991. – 10 с.

85 МИ 2047-90 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава хлористого натрия 2-го разряда. Методика выполнения измерений. – Екатеринбург: Уральский научно-исследовательский институт метрологии, 1990. – 11 с.

86 МИ 1889-88 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава трилона Б 2-го разряда. Методика выполнения измерений. – Екатеринбург: Уральский научно-исследовательский институт метрологии, 1988. – 12 с.

87 МИ 2198-92 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава углекислого натрия 2-го разряда. Методика выполнения измерений. – Екатеринбург: Уральский научно-исследовательский институт метрологии, 1992. – 10 с.

88 МИ 2197-92 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава щавелевокислого натрия 2-го разряда. Методика выполнения измерений. – Екатеринбург: Уральский научно-исследовательский институт метрологии, 1992. – 11 с.

89 МИ 3095-2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный стандартный образец состава калия двуххромовокислого 2-го разряда. Методика выполнения измерений массовой доли основного вещества в материале ГСО титриметрическим методом. – Екатеринбург: Уральский научно-исследовательский институт метрологии, 2008. – 16 с.

90 CCQM-K34 Final Report: Assay of potassium hydrogen phthalate / M. Máriássy, M. Breitenbach, C. Oberroeder and etc. / Metrologia. – 2006. – Vol. 43. – Tech. Suppl. 08008. – 12 p.

91 Mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes [Электронный ресурс] / Comité international des poids et mesures. – Paris, 2003. – 48 p. – Режим доступа : [http://www.bipm.org/utis/en/pdf/mra\\_2003.pdf](http://www.bipm.org/utis/en/pdf/mra_2003.pdf).

92 ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 103 с.

93 Mariassy, M. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes / M. Mariassy, K. W. Pratt, P. Spitzer / Metrologia. – 2009. – Vol. 46. – P. 199–213.

94 ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартиформ, 2012. – 107 с.

95 ГОСТ OIML R 111-1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов точности E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 и M3. Часть 1. Метрологические и технические требования. – М.: Стандартиформ, 2012. – 102 с.

96 ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. – М.: Стандартиформ, 2013. – 24 с.

97 РМГ 29

98 Скуг, Д. Основы аналитической химии : в 2 т./ Д. Скуг, Д. Уэст ; пер. с англ. под ред. чл.-корр. АН СССР Ю.А. Золотова.– М.: Мир. – Т.1. – 1979. – 479 с.

99 Кулонометрическое титрование – эффективный и высокоточный метод определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава веществ (материалов) и веществах особой чистоты / Ю.Н. Левченко, Г.И. Терентьев, Н.Л. Герасимова и др. // Стандартные образцы. – 2005. – № 1. – С. 21-26.

100 Разработка государственного стандартного образца состава кислоты борной природного изотопного состава / А.В. Скутина, Г.И. Терентьев, Г.И. Кирьянов и др. // 3-я отраслевая конференция по метрологическому обеспечению измерений в Госкорпорации «Росатом». Сборник научных трудов. – Сочи, 2008.

101 Sodium carbonate and sulphamic acid as acid-base primary standards : report [Электронный ресурс] / International union of pure and applied chemistry in conjunction with the Society for Analytical chemistry. – London, 1969. – P. 445-455. – Режим доступа : <http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/1969/pdf/1803x0443.pdf>.

102 Investigation of the drying conditions for amidosulfuric acid / T. Asakai, R. Minegishi, N. Inaba and etc. // *Anal. Sci.* – 2006. – Vol. 22. – Issue 3. - P. 461-463.

103 Certification of the mass fraction of sodium chloride in Primary Reference Material BAM-Y009 : certification report [Электронный ресурс] / Federal Institute for materials research and testing (BAM) ; edited by H. Kipphardt. – Berlin, 2004. – Режим доступа:

[http://www.bam.de/de/rm-certificates\\_media/rm\\_cert\\_primary\\_pure\\_substances/bam\\_y009repe.pdf](http://www.bam.de/de/rm-certificates_media/rm_cert_primary_pure_substances/bam_y009repe.pdf)

104 Коростелев, П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе / П.П. Коростелев. – М.: Металлургия, 1977. – 400 с.

105 Felber, H. Titrimetry at metrological level / H. Felber, S. Rezzonico, M. Mariassy // *Metrologia.* – 2003. – Vol. 40. – P. 249-254.

106 Лайтинен, Г.А. Химический анализ : пер. с англ. / Лайтинен Г.А., Харрис В.Е. / под ред. Ю.А. Клячко. – 2-е изд., перераб. – М.: Химия, 1979. – 624 с.

107 Koch, W. F. Tris(hydroxymethyl)aminomethane – a primary standard? / W. F. Koch, D. L. Biggs, H. Diehl // *Talanta.* – 1975. – Vol. 22. – P. 637-640.

108 Blaedel, W.J. Purification and properties of disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid as a primary standard / W.J. Blaedel, H.T. Knight // *Analytical chemistry.* – 1954. – Vol. 25. – P. 741-743.

109 Разработка кулонометрической установки высшей точности для аттестации стандартных образцов химических образцов : отчет о НИР (заключительный) / Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева. Свердловский филиал ; рук. Э.М. Малкова; исполн.: Ю.Н. Левченко [и др.]. – Екатеринбург, 1980. – 120 с.

110 Разработка методических основ метрологического обеспечения на основе использования кулонометрической установки высшей точности : отчет о НИР (заключительный) : 01824059466 / Всесоюзный ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева. Свердловский филиал ; рук. А.А. Проскурников; исполн.: Ю.Н. Левченко [и др.]. – Екатеринбург, 1985. – 249 с.

111 Разработка принципов обеспечения единства измерений при химическом анализе веществ на основе исходных стандартных образцов, аттестованных методом кулонометрического титрования : отчет о НИР (заключительный) : 01850038347 / Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии стандартных образцов ; рук. А.А. Проскурников; исполн.: Ю.Н. Левченко [и др.]. – Екатеринбург, 1989. – 170 с.

112 Руководство по выражению неопределенности измерения : пер. с англ. под науч. ред. проф. Слаева В.А. – СПб: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999. – 134 с.

113 Введение к «Руководству по выражению неопределенности измерения» и со-

путствующим документам. Оценивание данных измерений / Пер. с англ. под науч. ред. д.т.н., проф. В.А. Слаева, д.т.н. А.Г. Чуновкиной. — СПб.: «Профессионал», 2011. — 58 с.

114 JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement [Электронный ресурс] / Joint Committee for Guides in Metrology. — Paris, 2008. — 134 p. — Режим доступа : [http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf).

115 JCGM 200:2010 International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) [Электронный ресурс] / Joint Committee for Guides in Metrology. — Paris, 2010. — 23 p. — Режим доступа : [http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM\\_200\\_2008\\_Corrigendum.pdf](http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_200_2008_Corrigendum.pdf).

116 Mohr, P.J. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010 [Электронный ресурс] / P.J. Mohr, B.N. Taylor, D.B. Newell / National Institute of Standards and Technology. — Gaithersburg, 2012. — 94 p. — Режим доступа : <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/Preprints/Isa2010.pdf>.

117 Перельман, В.И. Краткий справочник химика / под ред. Б.В. Некрасова. — 6-е изд. — М.: Госхимиздат, 1963. — 620 с.

118 ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. — М.: Стандартиформ, 2008. — 20 с.

119 Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях : руководство ЕВРАХИМ СИТАК : пер. с англ. / под ред. Л.А. Конопелько. — 2-е изд. — Санкт-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. — 149 с.

120 Standard atomic weights IUPAC 2007 [Электронный ресурс]. — Режим доступа : [http://www.webelements.com/periodicity/atomic\\_weight](http://www.webelements.com/periodicity/atomic_weight).

121 Лидин, Р.А. Константы неорганических веществ: справочник / Р.А. Лидин, Л. Л. Андреева, В.А. Молочко. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Дрофа, 2006. — 685 с.

122 Шервуд, Т. Массопередача / Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки : пер. с англ. / под ред. В.А. Малюсовой. — М.: Химия, 1982. — 695 с.

123 ГОСТ 8.470-82 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений объема жидкости. — М.: Издательство стандартов, 1986. — 7 с.

124 COOMET R/GM/11:2010 Положение о сличениях эталонов национальных метрологических институтов КОOMET [Электронный ресурс]. — Режим доступа : [http://www.coomet.org/RU/doc/r11\\_2010.pdf](http://www.coomet.org/RU/doc/r11_2010.pdf).

125 Р 50.2.078-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок подготовки к утверждению государственных первичных эталонов единиц величин : рекомендации по метрологии. - М.: Стандартинформ, 2012. – 23 с.

126 Key comparison CCQM-K34.2 “Assay of potassium hydrogen phthalate” : final report [Электронный ресурс] / Slovak Institute of metrology. – Bratislava, 2009. – 12 p. – Режим доступа : [http://kcdb.bipm.org/appendixB/appbresults/ccqm-k34/ccqm-k34.2\\_final\\_report.pdf](http://kcdb.bipm.org/appendixB/appbresults/ccqm-k34/ccqm-k34.2_final_report.pdf).

127 Calibration and measurement capabilities. Amount of substance, High purity chemicals, Russian Federation [Электронный ресурс]. – Режим доступа : [http://kcdb.bipm.org/appendixC/QM/RU/QM\\_RU\\_1.pdf](http://kcdb.bipm.org/appendixC/QM/RU/QM_RU_1.pdf).

128 Key Comparison CCQM-K73/Pilot Study CCQM-P19.2 “Amount Content of H<sup>+</sup> in Hydrochloric Acid (0.1 mol·kg<sup>-1</sup>)” : preliminary report / National Institute of Standards and Technology. – Gaithersburg, 2009. – 16 p.

129 Coulometric determination of amount content of potassium dichromate for comparability assessment through a bilateral comparison / P.P. Borges, W.B. Silva Junior, F.B. Gonzaga, A. Sobina, A. Shimolin, G. Terentiev. // XX IMEKO World Congress Metrology for Green Growth : book of abstracts. – Busan, 2012. – 3 p.

130 Key comparison CCQM-K96 “Determination of amount content of dichromate” : final report [Электронный ресурс] / Slovak Institute of metrology, Korea Research Institute of Standards and Science. – Bratislava, 2013. – 14 p. – Режим доступа : <http://kcdb.bipm.org/appendixB/appbresults/ccqm-k96/ccqm-k96.pdf>.

131 ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. – М.: Стандартинформ, 2008. – 23 с.

132 Дятлова, Н.М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. – М. : Химия, 1988. – 544 с.

133 РМГ 53-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений. – М. : ИПК Издательство стандартов, 2004. – 8 с.

134 ГОСТ Р 52963-2008 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. – М., Стандартинформ, 2009. – 23 с.

135 ГОСТ 5898-87 Изделия кондитерские. Методы определения кислотности и щелочности – М.: Стандартинформ, 2012. – 10 с.

136 ГОСТ 13078-81 Стекло натриево-жидкое. Технические условия – М.: Стандартинформ, 2008. – 15 с.

137 ГОСТ 55064-2012 Натр едкий технический. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2013. – 45 с.

138 ГОСТ 14261-77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 31 с.

139 Р 50.2.031-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 12 с.

140 РМГ 43-2001 ГСИ. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений. – М.: Издательство стандартов, 2002. – 26 с.

141 ГОСТ Р 52181-2003 Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 14 с.

142 ГОСТ Р 53887-2010 Вода. Методы определения содержания катионов (аммония, бария, калия, кальция, лития, магния, натрия, стронция) с использованием капиллярного электрофореза. – М.: Стандартинформ, 2011. – 20 с.

143 ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия. М. : ИПК Издательство стандартов, 1995. – 12 с.

144 Р 50.2.058-2007 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценка неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. – М.: Стандартинформ, 2008. – 31 с.

## Приложение А

### Параметры методик измерений с применением эталона

Наименование измеряемого компонента	Оптимальные параметры выполнения измерений содержания компонента на эталоне									
	Электрохимические реакции	Катодит	Анолит	Катод	Анод	Способ индикации КТТ	Масса навески, г	Режим предв. титрования	Режим основного титрования	Режим заключ. титрования
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Пересмотренные методики измерений на эталоне										
Бифталат калия	К(РЭ): $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ А(ВЭ): $\text{Ag} - \text{e} \rightarrow \text{Ag}^+$ $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (в растворе)	1 М КСl	1 М КСl	Pt сетка $S \sim 84 \text{ см}^2$ (рабочий эл-д)	Ag стержень $S \sim 23 \text{ см}^2$ (вспомогат. эл-д)	Потенциометрический $pH=f(t)$	0,5	1,5 мА 20 с	70 мА	5 мА 20 с
Карбонат натрия	I стадия - генерирование избытка $\text{H}^+$ А(РЭ): $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ К(ВЭ): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  II стадия - титрование избытка $\text{H}^+$ ге-	0,25 М CuSO <sub>4</sub>	0,5 М Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	I стадия		Потенциометрический $pH=f(t)$	0,3	1,5 мА 20 с	100 мА	5 мА 20 с
				Pt сетка $S \sim 84 \text{ см}^2$ (вспомогат. эл-д)	Cu пластина $S \sim 30 \text{ см}^2$ (рабочий эл-д)					
				II стадия				1,5 мА	100 мА	5 мА



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	нерированными ионами $\text{OH}^-$ К(РЭ): $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ А(ВЭ): $\text{Cu} - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ (в растворе)	0,5 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,25 М $\text{CuSO}_4$	Сu пластина $S \sim 30 \text{ см}^2$ (рабочий эл-д)	Рt сетка $S \sim 84 \text{ см}^2$ (вспомогат. эл-д)			20 с		20 с
Бихромат калия	К (РЭ): $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ А (ВЭ): $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (в растворе)	0,4 М $\text{Fe}^{3+}$ в 2 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	2 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Рt сетка $S \sim 84 \text{ см}^2$ (рабочий эл-д)	Рt сетка $S \sim 84 \text{ см}^2$ (вспомогат. эл-д)	Биамперометрический $I_{\text{инд}} = f(t)$	0,3	3 мА 20 с	150 мА	3 мА 20 с
Оксалат натрия	А (РЭ): $\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} - 5e \rightarrow \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$ К (ВЭ): $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (в растворе)	5 % $\text{H}_2\text{SO}_4$	0,03 М $\text{Mn}^{2+}$ в 2 М $\text{H}_2\text{SO}_4$	Рt пластина $S \sim 6 \text{ см}^2$ (вспомогат. эл-д)	Рt сетка $S \sim 84 \text{ см}^2$ (рабочий эл-д)	Потенциометрический $E = f(t)$	0,3	3 мА 20 с, пауза между порциями заряда 50 с	150 мА	3 мА 20 с, пауза между порциями заряда 50 с
Хлорид натрия	А (РЭ): $\text{Ag} - e \rightarrow \text{Ag}^+$ К (ВЭ): $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ $\text{Ag}^+ + \text{NaCl} \rightarrow \text{AgCl}$	1 М $\text{NaNO}_3$ в 1 М $\text{CH}_3\text{COOH}$ в 40 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Насыщ. р-р $\text{NaNO}_3$ в 0,1 М $\text{HNO}_3$	Рt сетка $S \sim 84 \text{ см}^2$ (вспомогат. эл-д)	Аg стержень $S \sim 23 \text{ см}^2$ (рабочий эл-д)	Потенциометрический $p\text{Ag} = f(t)$	0,2	2 мА 20 с, пауза между порциями заряда	100 мА	2 мА 20 с, пауза между порциями заряда

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	+ Na <sup>+</sup> (в растворе)							да 30 с		да 30 с
Трилон Б	А (РЭ): Cu – 2e → Cu <sup>2+</sup> К (ВЭ): 2H <sub>2</sub> O + 2e → 2OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub>  H <sub>2</sub> edta <sup>2-</sup> + Cu <sup>2+</sup> → Cu edta <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> (в растворе)	3 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 М CH <sub>3</sub> COONa (рН=4,6-5,5)	Pt пластина S ~ 2 см <sup>2</sup> (вспомогат. эл-д)	Cu амальгамированный стержень S ~ 16 см <sup>2</sup> (рабочий эл-д)	Потенциометрический pCu=f(t)	0,5	1,5 мА 20 с, пауза между порциями заряда 300 с	100 мА	1,5 мА 20 с, пауза между порциями заряда 300 с
Вновь разработанные методики измерений на эталоне										
Этилендиаминтетрауксусная кислота	А (РЭ): Cu – e → Cu <sup>2+</sup> К (ВЭ): 2H <sub>2</sub> O + 2e → 2OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub>  H <sub>2</sub> edta <sup>2-</sup> + Cu <sup>2+</sup> → Cu edta <sup>2-</sup> + 2H <sup>+</sup> (в растворе)	3 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 М CH <sub>3</sub> COONa (рН=4,6-5,5)	Pt пластина S ~ 2 см <sup>2</sup> (вспомогат. эл-д)	Cu амальгамированный стержень S ~ 16 см <sup>2</sup> (рабочий эл-д)	Потенциометрический pCu=f(t)	0,5	1,5 мА 20 с, пауза между порциями заряда 300 с	100 мА	1,5 мА 20 с, пауза между порциями заряда 300 с
Хлороводородная (соляная) кислота	К: H <sub>2</sub> O + 4e → 4OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> А: Ag – e → Ag <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> + H <sup>+</sup> → H <sub>2</sub> O (в растворе)	1 М KCl	1 М KCl	Pt сетка S ~ 84 см <sup>2</sup> (рабочий эл-д)	Ag стержень S ~ 23 см <sup>2</sup> (вспомогат. эл-д)	Потенциометрический pH=f(t)	10 (для 0,1 н HCl)	1,5 мА 20 с	70 мА	1,5 мА 20 с
Хлорид калия	А (РЭ): Ag – e → Ag <sup>+</sup> К (ВЭ): 2H <sub>2</sub> O + 2e → 2OH <sup>-</sup> + H <sub>2</sub>  Ag <sup>+</sup> + Cl <sup>-</sup> → AgCl↓ (в растворе)	1 М NaNO <sub>3</sub> в 1 М CH <sub>3</sub> COOH в 40 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Насыщ. р-р NaNO <sub>3</sub> в 0,1 М HNO <sub>3</sub>	Pt сетка S ~ 84 см <sup>2</sup> (рабочий эл-д)	Ag стержень S ~ 23 см <sup>2</sup>	Потенциометрический pAg=f(t)	0,2	2 мА 20 с, пауза между порциями заряда 30 с	100 мА	2 мА 20 с, пауза между порциями заряда 30 с