

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ**

На правах рукописи

МИГАЛЬ Павел Вячеславович

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

05.11.15 – Метрология и метрологическое обеспечение
диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Конопелько Леонид Алексеевич

Екатеринбург
2019

Оглавление

Введение.....	4
1 Обзор литературы.....	12
1.1 Обзор применяемых методов измерения химического состава.....	12
1.2 Анализ средств передачи единиц величин, характеризующих химический состав .	13
1.2.1 Стандартные образцы растворов химических элементов	14
1.2.2 Чистые вещества.....	16
1.3 Основные способы характеристики стандартных образцов и чистых веществ	17
1.3.1 Прямой способ измерений массовой доли основного компонента	18
1.3.2 Косвенный способ определения массовой доли основного компонента	19
1.3.3 Компаративный способ передачи единицы величины	20
1.4 Обеспечение прослеживаемости	20
Выводы по главе 1	30
2 Анализ различных подходов к оценке чистоты косвенным способом	31
2.1 Методические основы	31
2.1.1 Методы измерений содержания неорганических микропримесей.....	32
2.1.2 Методы измерений содержания газообразующих примесей	36
2.1.3 Оценивание пределов обнаружения и пределов определения.....	39
2.2 Обзор существующих и новых алгоритмов	41
2.2.1 Оценка чистоты по неполному примесному составу.....	41
2.2.2 Оценка чистоты по полному примесному составу.....	43
2.2.3 Методы интервальной оценки.....	45
2.3 Сравнение количественных показателей	45
Выводы по главе 2	55
3 Разработка эталонов сравнения в виде чистых металлов.....	57
3.1 Определение основных требований к эталонам сравнения.....	57
3.1.1 Критерии выбора и оценка пригодности чистых металлов для использования в различных метрологических работах.....	58
3.1.2 Сведения о стабильности чистых веществ.....	61
3.2 Оценка однородности чистого вещества по примесному составу.....	65
3.3 Результаты исследований эталонов сравнения.....	68
3.3.1 Эталон сравнения меди высокой чистоты	69
3.3.2 Эталон сравнения цинка высокой чистоты.....	74
3.3.3 Эталон сравнения железа высокой чистоты	78
3.3.4 Эталон сравнения хрома высокой чистоты.....	83
3.3.5 Эталон сравнения марганца высокой чистоты	90

3.3.6	Эталон сравнения кобальта высокой чистоты.....	95
3.3.7	Эталон сравнения никеля высокой чистоты	99
3.3.8	Эталон сравнения кадмия высокой чистоты.....	103
3.3.9	Сводные результаты исследований эталонов сравнения.....	108
Выводы по главе 3		110
4	Разработка стандартных образцов растворов элементов	111
4.1	Метод характеристики	111
4.1.1	Оценка метрологических характеристик растворов эталонов сравнения.....	111
4.1.2	Уточнение модели компаративных измерений	113
4.2	Оценка стабильности стандартных образцов	116
4.3	Оценка метрологических характеристик моноэлементных растворов	119
4.3.1	Стандартный образец состава раствора меди	123
4.3.2	Стандартный образец состава раствора железа.....	123
4.3.3	Стандартный образец состава раствора кобальта	124
4.3.4	Стандартный образец состава раствора марганца.....	124
4.3.5	Стандартный образец состава раствора хрома	125
4.3.6	Стандартный образец состава раствора ванадия.....	125
4.3.7	Стандартный образец состава раствора никеля.....	126
4.3.8	Стандартный образец состава раствора цинка	126
4.3.9	Стандартный образец состава раствора кадмия	127
4.4	Разработка мультиэлементного стандартного образца.....	128
Выводы по главе 4		133
5	Подтверждение измерительных и калибровочных возможностей.....	134
Заключение.....		136
Список основных сокращений и условных обозначений.....		138
Список использованных источников.....		139

Введение

Актуальность работы

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

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

В области неорганических веществ для оценивания чистоты применяют несколько схем:

– «100 % минус сумма примесей» по определению примесей всех элементов в количестве 91 (работы BAM, Германия) или использование вероятностного подхода для оценивания чистоты по не полностью оцененному содержанию примесей (работы Института химии Чистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, г. Нижний Новгород, ОАО «Гиредмет», г. Москва);

– определение основного компонента первичными методами: кулонометрии, титриметрии, электрогравиметрии, гравиметрии, криоскопии и эбулиоскопии.

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

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

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

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

Цель работы

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

Основные задачи исследования

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

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

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

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

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

Научная новизна

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

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

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

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

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

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

Практическая значимость

Унификация подходов по оценке массовой доли основного компонента и связанной расширенной неопределенности для эталонов сравнения в виде чистых веществ. Основные принципы оценки метрологических характеристик эталонов сравнения в зависимости от целевой неопределенности описаны в МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических ве-

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

ществах». Разработано «Положение о Базе данных «Эталоны сравнения в виде высокочистых веществ», в котором установлены общие требования к эталонам сравнения, к их разработке, назначению и применению.

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

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

Повышение точности, импортозамещение и снижение стоимости калибровки аналитического оборудования путем применения стандартных образцов растворов химических элементов повышенной точности и уменьшение временных затрат на проведение калибровки и контроля точности аналитического оборудования при применении стандартного образца мультиэлементного раствора с аттестованными значениями массовой доли и массовой концентрации химических элементов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd).

Внедрение результатов работы

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

- в области чистых веществ:
 - ССQM-P149 «Определение чистоты цинка, используемого в качестве первичного эталона для определения содержания цинка»;
 - КОOMET 645-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М001б для определения чистоты меди»;
 - КОOMET 672-RU-15 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли железа в чистом железе»;
- в области растворов химических элементов:

- ССQM-K143 «Сличение калибровочных растворов меди, приготовленных НМИ»;
 - в области матричных веществ:
- KOOMET 562-RU-12/650-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли металлов в металлургическом шлаке»;
- KOOMET 618-RU-13 «Пилотные сличения в области элементного анализа состава сплавов на основе Ni».

Положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

Показана адекватность модели оценки неопределенности СО многоэлементных растворов по процедуре приготовления с использованием взвешенных оценок содержания аттестуемых элементов при известной массе компонентов смеси. На этой основе разработан новый тип СО с аттестованными значениями массовой доли ~ 100 млн⁻¹ и массовой концентрации ~ 100 мг/дм³ девяти химических элементов с относительной расширенной неопределенностью (0,3-0,5) % и (0,4-0,7) % соответственно

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием

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

Публикации

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

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, приложения, выводов и списка литературы, включающего 102 библиографические ссылки. Работа изложена на 145 страницах текста, содержит 53 таблицы и 37 рисунков.

1 Обзор литературы

Проблема чистоты веществ всегда была и остается актуальной, т.к. «особочистые» вещества приближают нас к моделям (прототипам) «Периодической системы элементов». Во второй половине XX века были разработаны многоступенчатые методы очистки простых веществ и сложных соединений. Одновременно развивались и инструментальные многоэлементные методы анализа с низкими пределами обнаружения. Однако дальнейшее развитие науки и техники ставит проблемы дальнейшего расширения круга особо чистых веществ, с одновременным снижением содержания в них примесей, получения веществ строго стехиометрического состава с постоянной структурой и свойствами. Проблема выяснения «истинных» свойств веществ – одна из фундаментальных проблем естествознания – ставит перед исследователями задачу получения веществ, практически свободных от всяких примесей. Следует отметить, что в 70-80-е годы сложилось новое научное направление – химия высокочистых веществ. Химия высокочистых веществ охватывает два глобальных аспекта проблемы – фундаментальный и прикладной. Фундаментальный аспект обусловлен прежде всего тем, что простые высокочистые вещества являются прототипами элементов Периодической системы. Чем выше достигается чистота этих веществ, тем ближе мы подходим к их свойствам, обусловленным собственной химической и физической сущностью элементов, а не влиянием содержащихся в них примесей. С этой точки зрения большой научный интерес представляет всестороннее исследование свойств высокочистых веществ, показывающих потенциальные возможности их практического применения. Другой важный аспект состоит в возможностях использования высокочистых веществ в качестве эталонов сравнения в метрологических работах и аналитической химии. Международная система единиц (система СИ) включает семь основных единиц, и только одна из них не имеет своего эталона – это количество вещества «моль» [1].

1.1 Обзор применяемых методов измерения химического состава

В настоящее время существует множество методов анализа химического состава веществ и материалов. Для измерений содержания химических элементов в научных и практических задачах наибольшее распространение получили методы атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии ввиду экспрессности, селективности и др. Барановская В.Б. в своей работе показала распространенность этих методов путем анализа существующих документов в области стандартизации [2, с. 43], где спектральные методы для анализа чистых веществ представлены более чем в 35 документах.

В настоящей работе будут рассматриваться результаты измерений, полученные атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией, как взаимодополняющие в плане диапазонов

измерений и реализующие различные способы обеспечения прослеживаемости количественного химического анализа.

Эти методы положены в основу разработанного в 2012 году государственного вторичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012 [3]. Однако перечисленные методы так или иначе предполагают использование стандартных образцов (СО) состава веществ для установления зависимости выходного сигнала соответствующих средств измерений от содержания определяемого компонента, т.е. не являются абсолютными (прямыми). Абсолютным же может считаться метод, реализация которого позволяет произвести измерение физической величины без ссылки на эталон этой величины [4], или, как в данном случае – СО.

Так, Консультативный комитет по количеству вещества определяет первичный метод измерения как метод, имеющий наивысшие метрологические свойства, модель (математическое уравнение) и реализация которого полностью описаны и поняты в терминах единиц системы СИ [5,6] и, помимо прочих, относит кулонометрию к первичным абсолютным методам, а титриметрию и масс-спектрометрию с изотопным разбавлением к относительным первичным методам.

Кулонометрическое титрование, кулонометрия с контролируемым потенциалом и масс-спектрометрия составляют основу государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176 [7]. Этот эталон воспроизводит соответствующие единицы величин, как уже отмечено, без ссылки на единицы величины того же рода и передает размер величины эталонам сравнения, стандартным образцам и вторичным эталонам согласно государственной поверочной схеме (ГПС) [8,9]. Исключением является только установка, реализующая метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, которая используется для определения массовой доли примесного состава методом добавок и методом изотопного разбавления. Эта установка позволяет использовать схему «100 % минус сумма примесей» [10,11].

И эталоны сравнения в виде высокочистых веществ [12], находящиеся в поле первичного эталона согласно ГПС, и стандартные образцы являются средствами передачи единиц величин, характеризующих химический состав.

1.2 Анализ средств передачи единиц величин, характеризующих химический состав

Передача единицы величины (т.е. приведение размера величины, хранимой средством измерений, к единице величины, воспроизводимой или хранимой эталоном данной

единицы величины или стандартным образцом) в количественном химическом анализе по сути является установлением калибровочной зависимости выходного сигнала аналитического прибора от содержания химического элемента (или компонента) в стандартном образце (СО). Такие СО можно разделить на 2 большие категории по признаку агрегатного состояния.

К условной первой категории относятся матричные СО, материал которых чаще всего представляют собой монолит или порошок (стружку). Некоторая часть из них в основном предназначена для контроля качества измерений в соответствии с определенной номенклатурой методик измерений, и часто аттестованные значения содержания компонентов определены межлабораторным экспериментом, а значит могут иметь неизвестное смещение. Такие СО могут осуществлять передачу единицы величины, однако спектр применения их в таком качестве очень узкий (например, для эмпирических методик измерений). Другая часть из этой категории представляет собой монолитные образцы сплавов или т.п. и непосредственно предназначена для калибровки аналитических приборов – например, рентгенофлуоресцентных или атомно-эмиссионных спектрометров с дуговой или искровой ионизацией. Аттестованные значения этих СО получены либо путем межлабораторного эксперимента, либо с применением стандартизованных или аттестованных методик измерений. Прослеживаемость аттестованных значений даже в последнем случае не всегда очевидна и может быть установлена с помощью СО растворов химических элементов или СО в виде чистых химических веществ, которые в свою очередь прослеживаются к первичным методам на основе кулонометрии, реализованным на ГЭТ 176. Такие СО можно отнести ко второй условной категории – растворы веществ, т.к. даже если исходно СО может представлять собой чистый металл или соль, его применение связано с переводом в раствор. Далее будем рассматривать СО именно растворов химических элементов, т.к. их основное назначение – передача единицы величины при калибровке аналитической аппаратуры.

1.2.1 Стандартные образцы растворов химических элементов

Среди утвержденных типов СО растворов химических элементов большую часть занимают СО, выпускаемые в стеклянных ампулах с номинальной массовой концентрацией металла 1 г/дм^3 и относительной погрешностью 1% [13].

Такие характеристики этих СО указывают на несколько проблем, связанных с их применением [14]:

– относительная погрешность измерений массовой концентрации металлов в растворах веществ и материалах не может быть лучше 1% ;

- невозможно использовать гравиметрический метод приготовления калибровочных растворов без определения плотности СО;
- при хранении материал стандартного образца накапливает из стекла значительные для масс-спектрометрии примеси;
- при приготовлении калибровочных растворов для масс-спектрометрии нужно делать три и более разбавлений раствора СО.

Кроме описанных недостатков стоит отметить, что некоторые типы указанных СО изначально имеют в составе некоторое количество неконтролируемых примесей, что ограничивает их применение при необходимости приготовления многоэлементных калибровочных растворов и для масс-спектрометрии.

Актуальность решения обозначенных проблем обусловлена потребностью науки и промышленности в высокоточных измерениях содержания химических элементов в различных веществах и материалах. Одним из наиболее ярких примеров может служить производство и исследования состава высокочистых металлов и их сплавов для нанотехнологий, энергетического комплекса, микроэлектроники и аэрокосмической отрасли.

В одной из последних отечественных публикаций на эту тему [15] описана разработка СО состава растворов ионов редкоземельных металлов. Авторы предлагают некоторые решения обозначенных проблем:

- аттестованное значение содержания металла в материале СО выражается в виде массовой доли с указанием в паспорте плотности материала СО;
- в паспорте СО приведены ориентировочные значения массовой доли примесей в материале СО.

Такой подход к изготовлению СО состава растворов химических элементов позволяет повысить точность приготовления калибровочных растворов, применяя гравиметрический метод (по сравнению с волюмометрическим), и учитывать влияние возможных примесей в материале стандартного образца на результаты измерений. Помимо прочего, известная плотность раствора позволяет выразить содержание компонента в единицах массовой концентрации, что предоставляет выбор потребителю СО между скоростью волюмометрического и точностью гравиметрического приготовления калибровочных растворов, что подтверждается в [14].

Вместе с положительными тенденциями авторы [15] не предложили повышение точности стандартных образцов, в частности, из-за межэкземплярной неоднородности, связанной с процедурой фасовки в стеклянные ампулы и с самой тарой.

Автором настоящей работы совместно с коллегами в статье [14] были предложены иные варианты упаковки, которые, однако, не нашли широкого применения ввиду низкого качества материала полипропиленовых туб. Проблема заключается в том, что значительная часть туб имеет неоднородную толщину стенок, и в тубах с тонкими стенками стабильность раствора резко снижается, чего не было обнаружено в пилотных исследованиях. Учитывая, что характеристики стабильности СО являются одним из основных источников неопределенности аттестованного значения, исследование способов фасовки и изучение тары является одним из основных направлений при разработке и производстве СО растворов химических элементов.

1.2.2 Чистые вещества

Чистые вещества широко используются в качестве носителей информации в количественном химическом анализе [2,16,17], например, в виде растворов, используемых для калибровки анализаторов состава [10]. Знание о чистоте исходного вещества или, по-другому, о массовой доле основного компонента (МДОК), позволяет распространять информацию о массовой доле или массовой (молярной) концентрации целевого компонента при переводе этого вещества в раствор. Проще говоря, чистое вещество с достоверно известным содержанием основного компонента, может стать основой для прослеживаемости результатов измерений целевого компонента начиная от измерений на первичных эталонах и через стандартные образцы состава до рутинных измерений.

Для большинства чистых веществ, представленных на рынке, МДОК охарактеризована по ограниченному числу примесей, которые важны, например, для технологических процессов или вероятны ввиду процедур получения этого чистого вещества. Из-за этих особенностей использование таких веществ без дополнительных исследований невозможно ввиду накопления неконтролируемых систематических смещений. Следовательно, дополнительные исследования чистых веществ необходимы для метрологических задач.

Так же, следует определить достаточную степень чистоты и достаточный уровень целевой неопределенности оценки МДОК. Авторы статьи [10] обоснованно полагают что для достоверной оценки чистоты вещества косвенным способом (по схеме 100 % минус сумма примесей) необходимо оценить содержание 91 примеси, что само по себе задача не тривиальная, и в сравнении с прямым способом зачастую намного дороже, хотя и дает более высокие показатели точности МДОК. Следовательно, необходимо применение высокоточных методов измерений и/или их совокупности для проведения исследований чистых веществ для их использования в метрологической практике [17].

В отечественном документе [11] даны рекомендации по выбору материала эталона сравнения и способу оценки чистоты, исходя из целевой неопределенности МДОК. Этот документ согласуется с международными тенденциями в области метрологического применения чистых веществ [18,19] и опробован при участии в сличениях CCQM-P107.1 «Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes» [20], CCQM-P149 «Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination» [16] (представлены результаты, полученные косвенным способом) и COOMET 645/RU/14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМБ М0016 для определения чистоты меди» [21] (представлены результаты, полученные как прямым, так косвенным способами).

В работах [18,22] показано, что высокочистые материалы могут выступать в качестве материальной реализации единицы моля в Международной системе единиц величин (SI), а их гравиметрически приготовленные растворы являются первичными калибровочными растворами и могут применяться в множестве методов количественного химического анализа. Имея достаточно большую коллекцию чистых веществ, разумно использовать их растворы (*primary calibration solution* по [18]) для характеристики СО растворов элементов (*secondary calibration solution* по [18]) методом высокоэффективной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ввиду высокой прецизионности [23,24]. При этом, учитывая, что относительная расширенная неопределенность массовой доли основного компонента в растворе чистого вещества будет порядка 0,05 %, относительная расширенная неопределенность массовой доли этого компонента в СО будет порядка (0,1-0,5) % в зависимости от его стабильности или назначенного срока годности [25]. Таким образом, может быть реализована схема обеспечения прослеживаемости СО моноэлементных растворов.

1.3 Основные способы характеристики стандартных образцов и чистых веществ

Для указанных ранее целей можно выделить три основных способа характеристики СО и чистых веществ⁴.

1. Измерение содержания аналита прямым способом с использованием первичного метода. Далее (п. 1.3.1) приведен алгоритм гравиметрического титрования, который позволяет получать результаты с относительной суммарной стандартной неопределенностью от характеристики (0,1-0,3) % [11,26].

2. Расчетно-экспериментальная процедура приготовления материала СО из чистого химического соединения с известным содержанием аналита. Далее (п. 1.3.2) приведен

⁴ Далее рассмотрены методы, задействованные в данной работе при исследовании ЭС и СО и/или реализованные в ГВЭТ 196-1.

основной алгоритм оценки чистоты по схеме 100 % минус сумма примесей и алгоритм расчета по процедуре гравиметрического приготовления раствора. Этот подход позволяет получать результаты с относительной суммарной стандартной неопределенности от характеристики порядка 0,05 % [25].

3. Измерение содержания аналита косвенным способом. Далее (п. 1.3.3) приведен алгоритм компаративного метода высокоэффективной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, который позволяет провести измерения с высокой прецизионностью (порядка 0,01 % отн.), а суммарная стандартная неопределенность измерений зависит от выбранного образца для калибровки.

1.3.1 Прямой способ измерений массовой доли основного компонента

Метод гравиметрического титрования основан на образовании мало диссоциированных комплексных соединений катионов металлов с этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислотой (ЭДТА) по уравнению [27,28] $Me^{2+} + H_2Y^{2-} = [MeY]^{2-} + 2H^+$.

Содержание ионов определяют с помощью двух альтернативных подходов [27]:

- прямое титрование раствором динатриевой соли ЭДТА (трилона Б);
- обратное титрование, при котором избыток трилона Б оттитровывают раствором слабого комплексобразователя компонента.

Эквивалентную точку при титровании определяют с помощью соответствующего металлохромного индикатора, как точку, соответствующую экстремуму производной функции зависимости оптической плотности титруемого раствора от массы прибавленного раствора титранта.

Массовую долю иона металла в растворе (ω , мг/г) вычисляют по формулам:

$$w_p = \frac{m_y \cdot A_y \cdot (m_{y2} - m_{y1}) \cdot M}{M_y \cdot m_{y0} \cdot m_2}, \quad (1)$$

$$w_o = \frac{m_y \cdot A_y \cdot M}{M_y \cdot m_{y0} \cdot m_1} \cdot \left(m_y^s - m_y^b \cdot \frac{m_k^s}{m_k^b} \right), \quad (2)$$

где m_y – масса навески трилона Б, г;

A_y – аттестованное значение массовой доли трилона Б, %;

$M_y=372,2369$ и M – молярные массы трилона Б и определяемого компонента, соответственно, г/моль [29];

m_{y0} – масса приготовленного раствора трилона Б, г;

m_{y1} и m_{y2} – массы раствора трилона Б концентрацией 0,03 моль/кг, соответствующие первой и второй точкам эквивалентности, г;

m_2 – масса раствора определяемого компонента, добавленного после регистрации первого скачка на кривой титрования, г;

m_1 – масса определяемого компонента, взятого для анализа, г;

m_y^s и m_y^b – массы раствора трилона Б, добавленного к раствору и холостой пробе, соответственно, г;

m_k^s и m_k^b – массы раствора комплексообразователя, израсходованного на титрование раствора и холостой пробы, соответственно, г.

1.3.2 Косвенный способ определения массовой доли основного компонента

Для оценки МДОК могут быть использованы формулы [11] (подробнее в п. 2.2):

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r \frac{y_j}{2}, \quad (3)$$

$$y_j = \frac{3 \cdot s(BV)_j}{b_j}, \quad (4)$$

$$U(k=2) = k \cdot u_c = 2 \cdot u_c = 2 \sqrt{\sum_{i=1}^n u(x_i)^2 + \frac{1}{4} \sum_{j=1}^r y_j^2} \quad (5)$$

где x_i – результат воспроизведения массовой доли i -й обнаруженной примеси, %;

n – количество обнаруженных примесей;

y_j – предел обнаружения j -й примеси, %;

r – количество пределов обнаружения;

b_j – коэффициент наклона градуировочной характеристики для j -й примеси;

$s(BV)_j$ – стандартное отклонение результатов измерений, полученное на фоновом растворе для j -й примеси;

$u(x_i)$ – стандартная неопределенность измерений i -й примеси, %;

$u(y_j) = \frac{y_j}{2}$ – стандартная неопределенность измерений пределов обнаружения j -й примеси, %.

При этом $n + r$ не менее 91 для чистых металлов и может быть меньше для солей и оксидов на то количество элементов, которые входят в состав исследуемого вещества.

Массовую долю основного компонента в растворе рассчитывают по формуле [25]

$$x = K_{stab} \cdot K_{homo} \cdot K_{evap} \cdot \left(w_0 + \frac{m_n \cdot w \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} - 1 \right)}{m_r \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_n} - 1 \right)} \right), \quad (6)$$

где $K_{stab}, K_{homo}, K_{evap}$ – коэффициенты, связанные с временной стабильностью, с однородностью и с возможным испарением раствора в процессе приготовления соответственно (в расчетах принимаются равными 1, а их неопределенности устанавливаются экспериментально);

w_0 – массовая доля основного компонента в бланке (в примере ниже величина принята равной 0 с неопределенностью в виде предела обнаружения);

m_n – масса навески исходного материала (чистого металла);

m_r – масса раствора;

w – массовая доля основного компонента в исходном материале;

ρ_a, ρ_r, ρ_n – плотности воздуха, раствора и исходного материала соответственно.

1.3.3 Компаративный способ передачи единицы величины

Передача единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов на эталоне основана на использовании внутреннего стандарта и происходит путем многократных компаративных измерений относительных интенсивностей выходного сигнала в растворах исследуемых и калибровочных образцов [24,14] (подробнее в п. 4.1.2).

В общем виде расчет массовой доли элемента в анализируемом растворе производится по формуле

$$w = w_r \cdot \frac{I_a \cdot K_r}{I_r \cdot K_a}, \quad (7)$$

где I_r и I_a – относительные интенсивности аналита и внутреннего стандарта в калибровочном и анализируемом образцах соответственно;

K_r и K_a – коэффициенты гравиметрического разбавления калибровочного и анализируемого растворов соответственно;

w_r – массовая доля (массовая (молярная) концентрация) компонента в калибровочном растворе, мг/г.

Таким образом может осуществляться передача единиц величин массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов от калибровочного образца и ее воспроизведение в жидких и твердых образцах.

1.4 Обеспечение прослеживаемости

При осуществлении характеристики как стандартных образцов, так и эталонов сравнения необходимо придерживаться принципов обеспечения метрологической прослеживаемости измерений аттестуемой характеристики, т.е. определить связь каждой величины, входящей в уравнение измерений с единицами международной системы посредством

эталонов этих единиц. Авторы [30] рассматривают прослеживаемость измерений в химии комплексно и выделяют следующие составляющие (рисунок 1):

- прослеживаемость результата анализа как его свойство, однозначно связанное с национальным эталоном через неразрывную документированную цепочку сличений и основанное на прослеживаемости эталонов (СО), оборудования и методов, применяемых для получения этого результата;
- прослеживаемость эталона (СО) как свойство его аттестованного значения, однозначно связанное с национальным эталоном через неразрывную документированную цепочку сличений и основанное на данных о его характеристике, стабильности и однородности;
- прослеживаемость оборудования в виде управления этим оборудованием, включая калибровку, настройку, техническое обслуживание, регистрацию состояния, поломки и т.п.;
- прослеживаемость методик анализа, как способность этой методики предоставлять прослеживаемые результаты после соответствующей валидации.

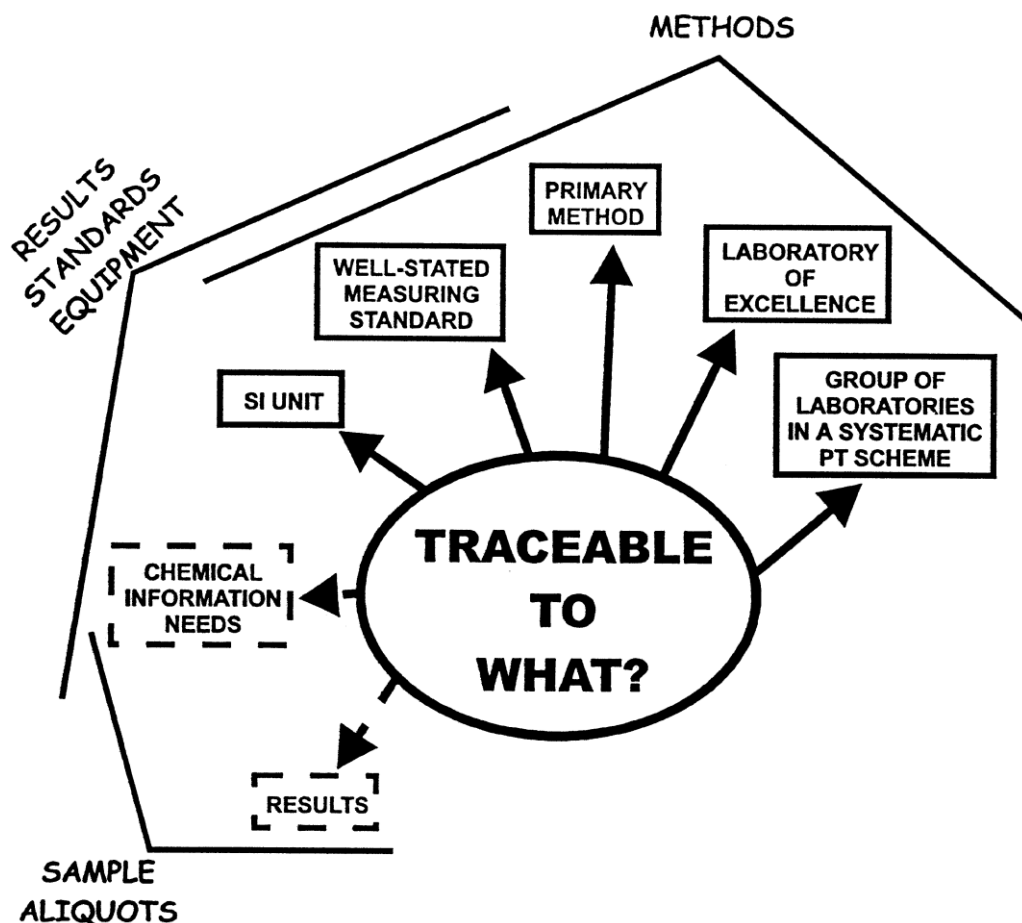


Рисунок 1 – Составляющие прослеживаемости химических измерений [30]

Для прямого способа определения массовой доли основного компонента (МДОК) в чистых веществах методами кулонометрии прослеживаемость обеспечивается путем при-

менения закона Фарадея, где прослеживаемость установлена до значения константы Фарадея [31] и до основных единиц – ампер, килограмм и секунда [32,33,5] и, в случае с гравиметрическим титрованием, к титрантам, охарактеризованным абсолютным методом.

Что касается косвенного подхода, то здесь необходимо установить прослеживаемость через применяемые СО для калибровки масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП). Этот процесс в некотором смысле итерационный, т.к. большая часть этих СО имеет установленную прослеживаемость через титриметрию с применением титрантов, охарактеризованных на ГЭТ 176 до основных единиц СИ и фундаментальных констант. Однако в тех случаях, когда в материале эталона сравнения обнаружено значительное содержание примесного элемента, СО которого не имеет четкой прослеживаемости, необходимо установить эту прослеживаемость либо прямым способом, либо косвенным, который в свою очередь может столкнуться с подобной проблемой.

Для обеспечения прослеживаемости передачи единиц величин содержания компонентов в неорганических веществах и материалах в различных странах используются сходные схемы. Разработаны первичные стандартные образцы состава неорганических материалов, обычно представляющие собой высокочистые металлы, их оксиды или соли. Эти образцы демонстрируют наивысшие измерительные и калибровочные возможности, и массовая доля основного компонента в них прослеживаются непосредственно к системе единиц СИ. Для аттестации таких образцов используют первичные методы, к которым относят гравиметрию и кулонометрию (исследования, проводимые национальными метрологическими институтами (НМИ) Канады и Германии, показывают, что в качестве первичного может также рассматриваться метод масс-спектрометрии с тлеющим разрядом), а так же проводят международные сличения под эгидой КККВ МКМВ. Для передачи единиц готовят стандартные образцы в виде моно- или мультиэлементных растворов, используя гравиметрическую процедуру приготовления и оценивая содержание компонентов в них другими подходящими методами [34]. Растворы элементов НМИ прослеживают до растворов первичных СО. Другие изготовители СО производят свои коммерческие растворы, доступные для любых организаций и испытательных лабораторий, которые прослеживаются до растворов элементов, выпускаемых НМИ.

Так, например, в США разработаны стандартные образцы SRM серии 3100 [35], представляющие собой ряд растворов высокочистых металлов или неорганических соединений в кислотах или воде. Относительная расширенная неопределённость аттестованных значений массовой доли компонента находится на уровне (0,1–0,3) %. Установление метрологических характеристик этих стандартных образцов проводят по процедуре гравимет-

рического приготовления с привлечением данных анализа, выполненных различными методами: оптической эмиссионной спектроскопии (НР АЭС-ИСП), ионной хроматографии (НР IC), масс-спектрометрии (ID-CV-МС-ИСП). Измерение содержания примесей углерода и серы выполняют по анализу продуктов сгорания, для большинства элементов используют различные варианты масс-спектрометрии (GD-MS, LS-MS, SS-MS, или МС-ИСП). Прослеживаемость аттестованных значений обеспечивается процедурой гравиметрического приготовления растворов высокочистых веществ (NIST Primary Materials) и их сравнением с растворами («primary standards»), приготовленными из высокочистых веществ, массовая доля основного вещества в которых установлена по схеме «сто минус примеси» [36,23].

В Мексике целью проекта EMPR является обеспечение достоверных результатов измерений путём обеспечения их прослеживаемости к единицам СИ [37]. В качестве высокоточных первичных методов, не требующих градуировки, используются кулонометрическое титрование и гравиметрия (для высокочистых солей – бифталата калия, дихромата калия, ЭДТА) (рисунок 2). В качестве вторичных (референтных) методов применяют весовое потенциометрическое титрование, электрогравиметрию, АЭС-ИСП (высокочистые металлы: цинк, алюминий, магний, медь, никель, хром, кадмий). Для приготовления стандартных образцов для градуировки используется гравиметрическая процедура. Прослеживаемость к системе СИ обеспечивается в том числе и международными исследованиями. Так, для определения примесей металлов и неметаллов в солях проводятся совместные работы с Канадой.

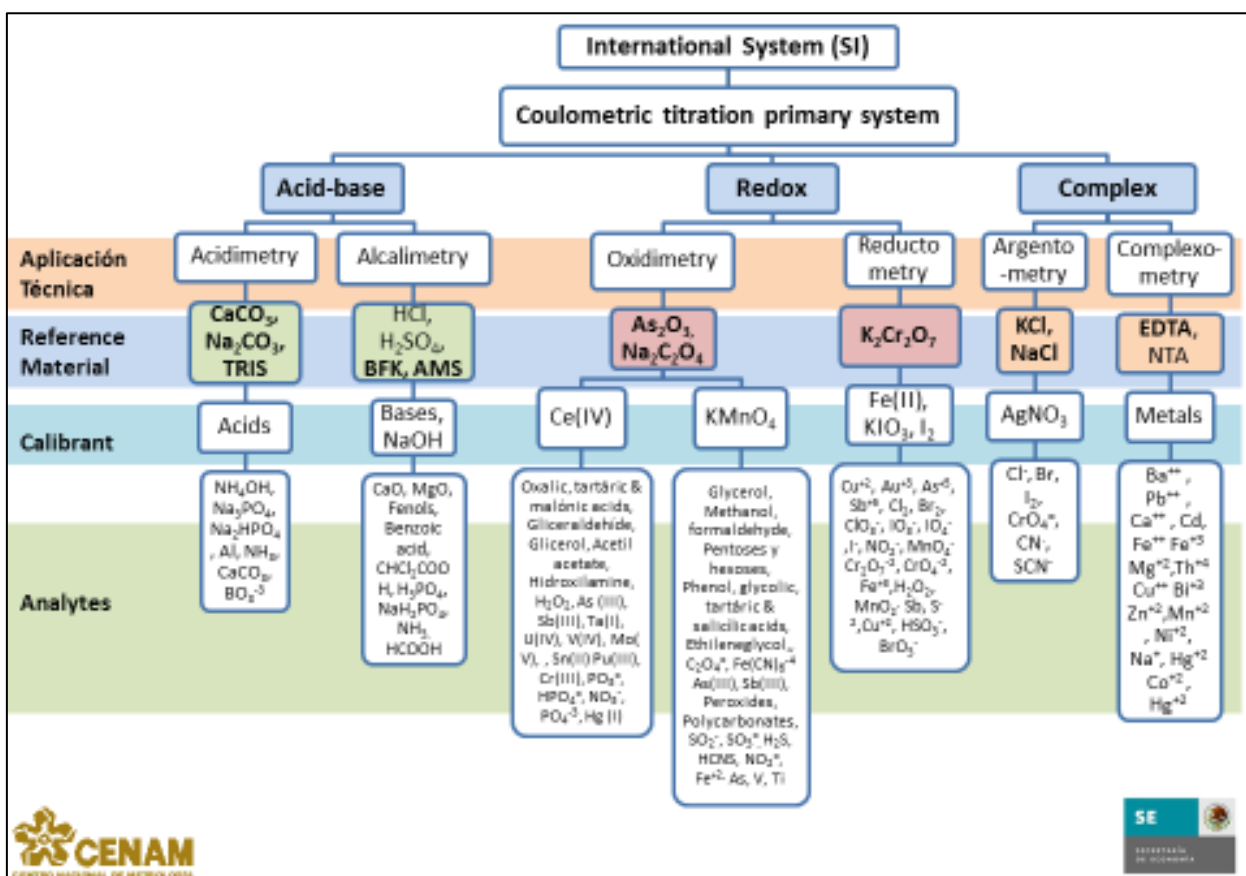


Рисунок 2 – Определение чистоты высокочистых солей в CENAM, Мексика [38]

В КНР разработаны CRM, представляющие собой одно- или многоэлементные растворы с относительной расширенной неопределённостью аттестованного значения массовой доли или массовой концентрации элементов-металлов или анионов (нитрат, нитрит, хлорид, бромат, фторид) от 0,2 до 1,5 %. Также разработаны стандартные образцы высокочистых хлорида натрия, карбоната натрия, хлорида калия, дихромата калия, фосфора, оксида цинка с массовой долей основного вещества более 99,9 % и относительной расширенной неопределённостью аттестованного значения, составляющей от 0,005 до 0,04 %.

Для количественного определения содержания примесей используют методы кулонометрии, объёмного титрования, гравиметрию и ионную хроматографию. Определяют примеси 72 металлов, H, C, N, O, S, 9 радиоактивных элементов и 5 благородных газов.

В Японии обеспечение передачи размера единиц величин содержания компонентов достигается путём использования последовательных калибровок с использованием стандартов более высокого уровня, характеризующихся меньшей неопределённостью [39]. На вершине этой схемы находятся национальные стандарты, разрабатываемые NMIJ (National Metrology Institute of Japan) и предусмотренные указами Министерства экономики, торговли и промышленности. Калибровочные лаборатории аккредитуются институтом NITE (National Institute of Technology and Evaluation). Стандартные устройства, работа-

ющие в аккредитованных лабораториях, называются вторичными измерительными стандартами и калибруются по первичным стандартам. Референтные материалы, производимые ими, называются вторичными референтными материалами и калибруются по первичным RM.

Разработаны стандартные растворы 40 элементов, ещё 13 находятся в разработке.

Все производимые NMIJ референтные материалы можно разделить на три группы:

1) материалы, служащие основой для химических измерений (газы, растворы неорганических и органических соединений), аккредитованные системой JCSS (Japan Calibration Service System),

2) матричные референтные материалы, приготовленные на основе природных объектов,

3) специальные референтные материалы, используемые в измерениях, связанных с потребностями современной промышленности.

Для распространения CRM готовят два независимых раствора весовым методом. Один раствор разделяют на девять бутылок и используют для распространения. Другой используют для сравнения с двумя бутылками первого раствора. Разработаны критерии, при соблюдении которых сравнение признают успешным.

При анализе объектов окружающей среды, пищевых продуктов и промышленных материалов используются образцы JCSS, при невозможности их использования – любые другие CRM. Матричные CRM и CRM высокочистых веществ распространяются для всех пользователей, включая зарубежные НМИ. Стандартные растворы ионов металлов и pH распространяются в зарубежные НМИ (рисунок 3).

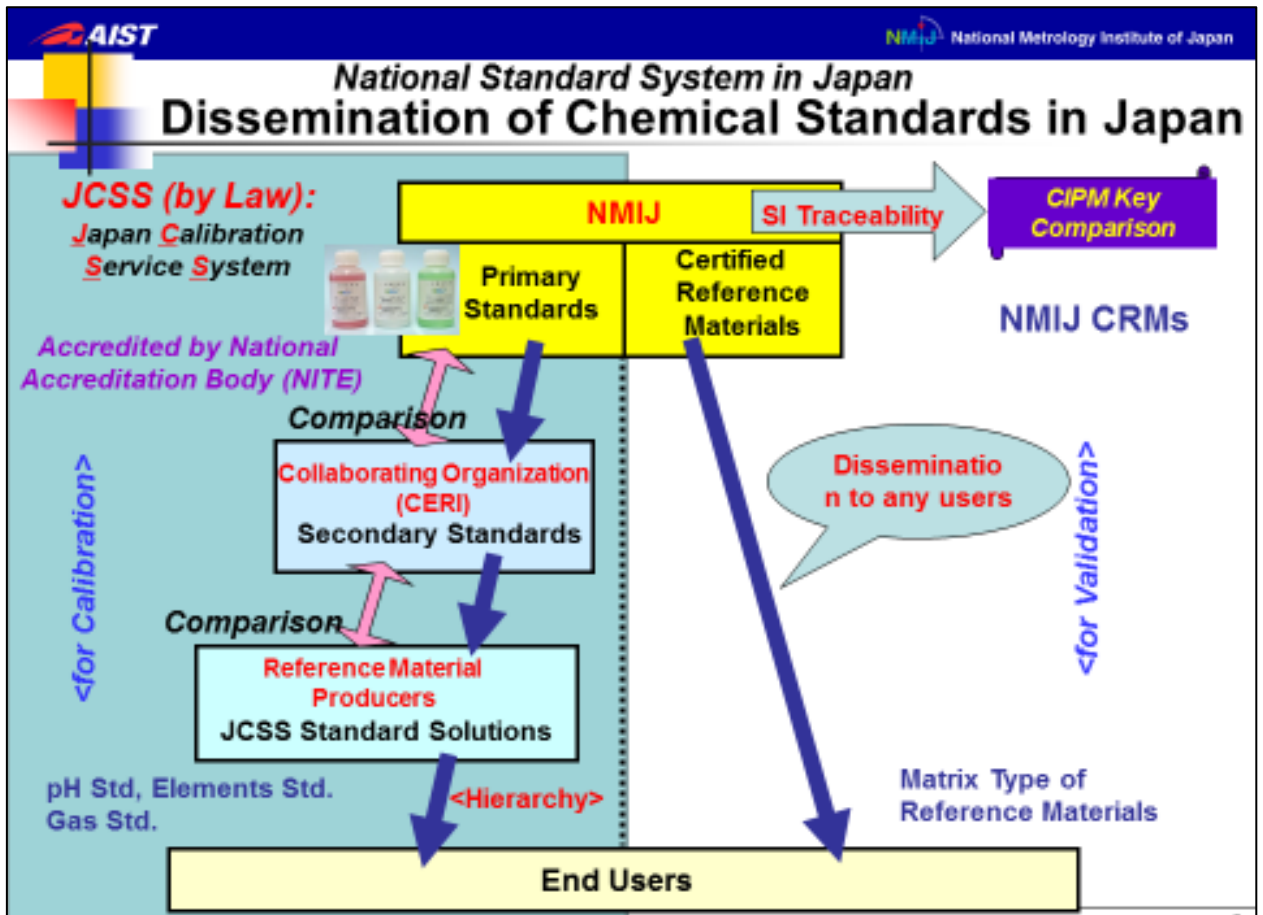


Рисунок 3 – Схема распространения стандартных образцов состава веществ и материалов в Японии

Для оценки чистоты неорганических материалов прямым способом (измерение массовой доли основного вещества) используются методы гравиметрии, кулонометрии и титриметрии, основанные на реакциях комплексообразования с ЭДТА, окислительно-восстановительных реакциях и реакциях осаждения (рисунок 4).

Для определения содержания примесей в неорганических материалах (оценка чистоты косвенным способом) применяют методы атомно-абсорбционной спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), ионной хроматографии, нейтронный активационный анализ (в частности, для определения следов кадмия в цинке высокой чистоты), а также масс-спектропии тлеющего разряда (GD-MS).

Разработанные стандартные образцы высокочистых неорганических соединений включают в себя: гидрофталат калия, дихромат калия, карбонат натрия, иодат натрия, оксалат натрия с аттестованными значениями массовой доли основного вещества более 99,9 % и расширенной неопределённостью (0,01 – 0,02) %. В разработке находятся стандартные образцы состава хлорида натрия, цинка, хлорида аммония и т.д.

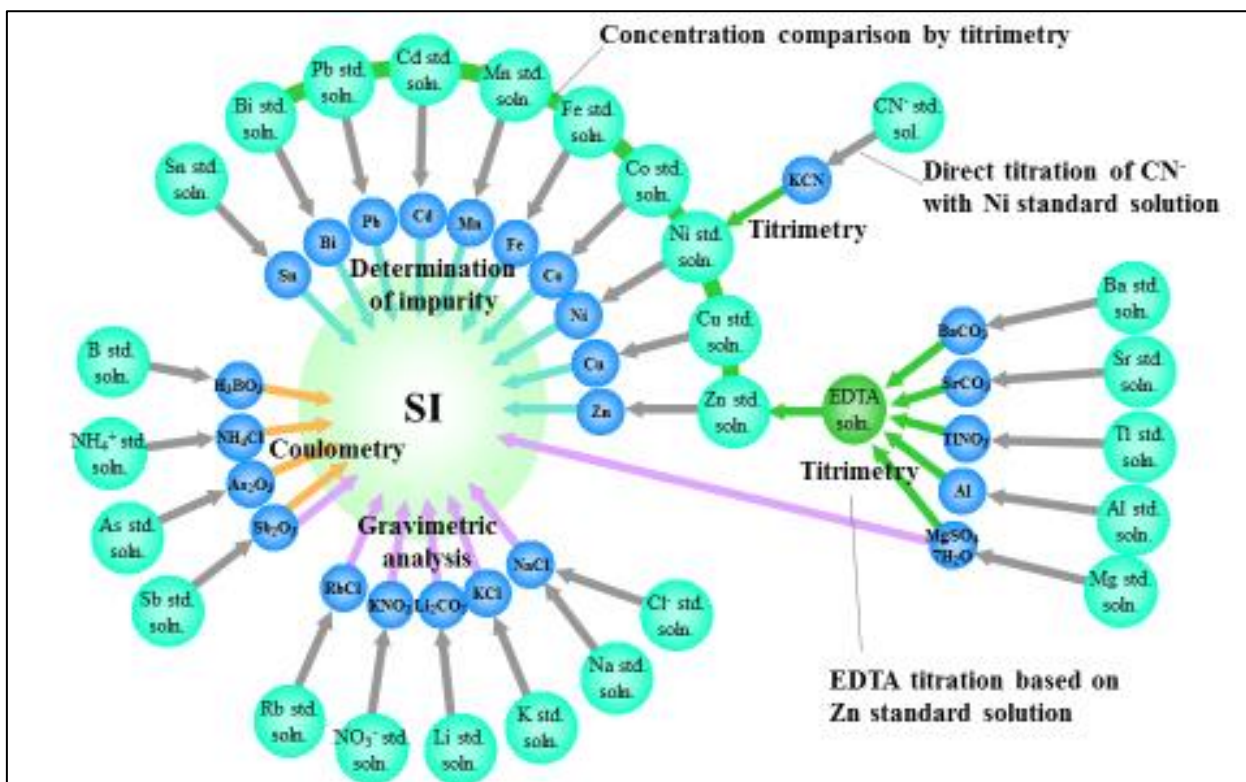


Рисунок 4 – Схема определения чистоты неорганических соединений и обеспечения прослеживаемости к единицам СИ

Следует отметить, что большое внимание разработке принципов использования метода GD-MS в качестве первичного для оценивания содержания примесей в высокочистых неорганических материалах уделяется в **Канаде** и **Германии**. Результат измерений методом GD-MS прослеживается к единицам системы СИ через известные потенциалы ионизации. Но для веществ высокой чистоты неопределённость определения чистоты металлов становится незначимой относительно конечного результата измерений, и метод может использоваться в качестве прямого первичного метода без необходимости использования стандартных образцов.

Для оценивания метрологических характеристик первичных стандартных образцов (PRM) состава высокочистых металлов в Германии используются следующие методы: масс-спектрометрия (HR-МС-ИСП, LA-МС-ИСП), статическая масс-спектрометрия для инертных газов; атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, спектрофотометрия, восстановительное и окислительное плавление, нейтронно-активационный анализ, ион-селективный анализ и другие (рисунок 5).

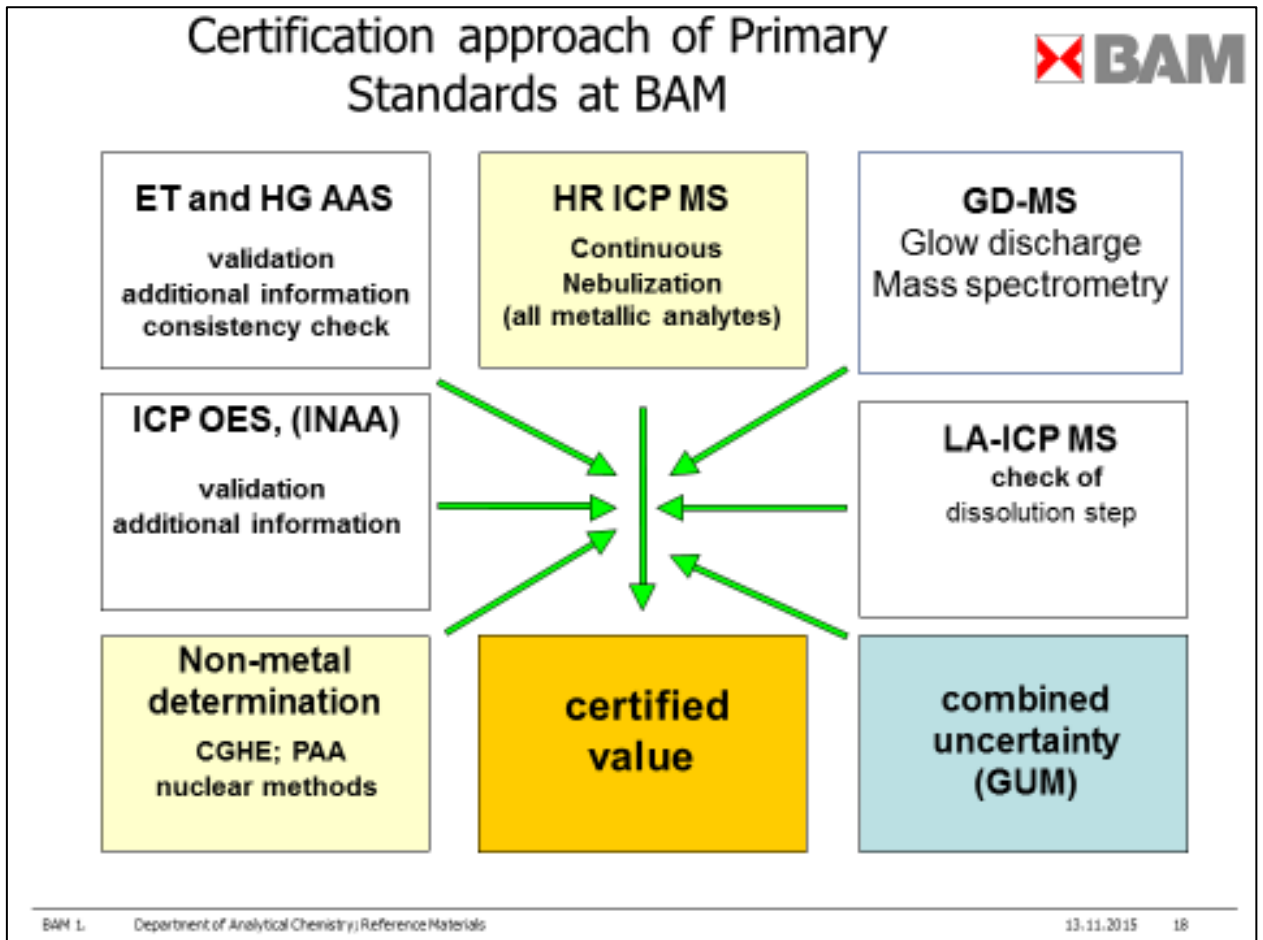


Рисунок 5 – Методы, используемые для сертификации первичных стандартных образцов (BAM, Германия)

Схему прослеживаемости передачи единиц величин содержания компонентов в неорганических веществах и материалах в Германии можно представить в виде схем на рисунках 6 и 7.

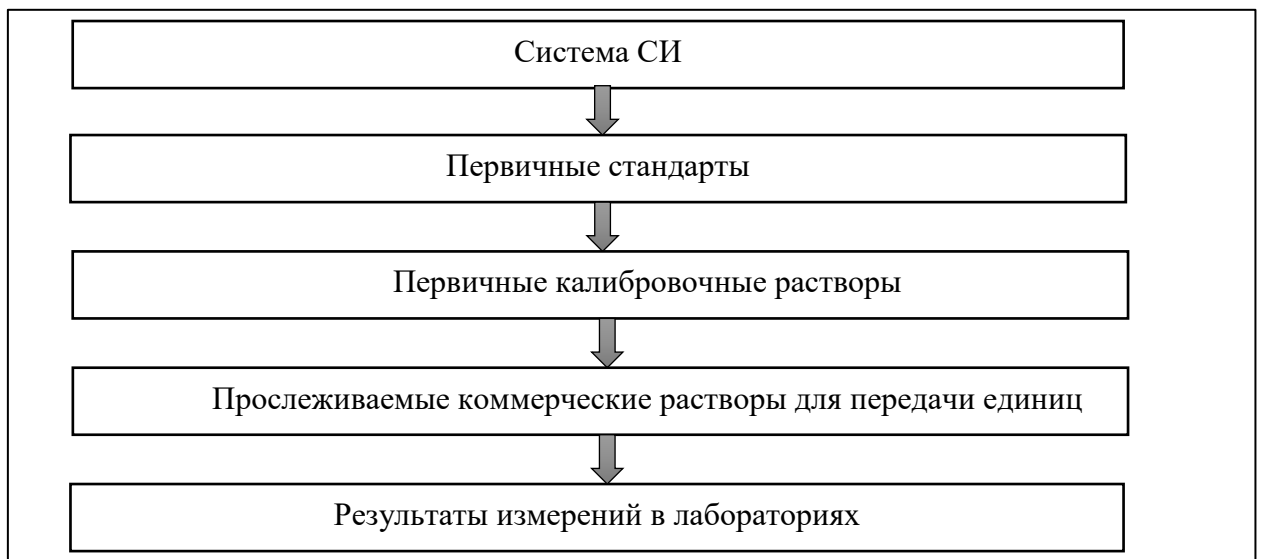


Рисунок 6 – Схема прослеживаемости результатов измерений к единицам СИ (BAM, Германия)

Разработаны первичные стандартные образцы высокочистых металлов (железо, медь, свинец, висмут и др.) и неорганических солей (хлорид калия, хлорид натрия и др.) с массовой долей основного вещества не менее 99,9 % и расширенной неопределённостью аттестованного значения от 0,001 % до 0,01 %. При этом величины расширенной неопределённости содержания элементов в растворах, приготовленных гравиметрическим методом из данных твёрдых высокочистых веществ, составляет от 0,1 до 0,3 %. Эти образцы применяются только НМИ для передачи единиц.

Эталоны сравнения в виде высокочистых веществ, как и их зарубежные аналоги: Primary reference material; primary material [23], принципиально отличаются от чистых материалов, представленных на рынке, прежде всего достоверностью и полнотой определения массовой доли основного компонента и могут быть использованы как основа для обеспечения прослеживаемости измерений единиц величин, характеризующих состав веществ и материалов. Учитывая международный опыт [10,17], представляется разумным создание иерархической системы передачи единиц величин во главе с эталонами сравнения и далее через их растворы (Primary calibration solution; primary element solutions [40]) к коммерческим стандартным образцам, с помощью которых проводят калибровку аналитического оборудования в испытательных лабораториях.

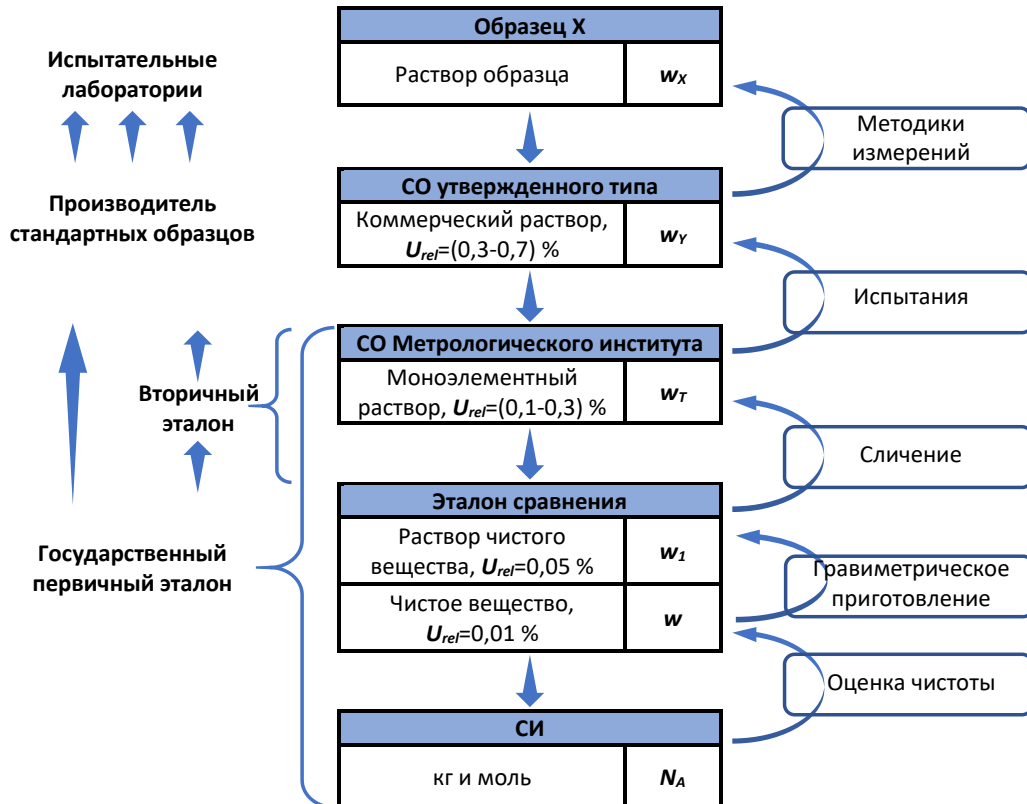


Рисунок 7 – Цепочка метрологической прослеживаемости для элементного анализа. Она показывает связь массовой доли w_x элемента в неизвестном образце X с СИ (Международная система единиц измерений). N_A – постоянная Авогадро; U_{rel} – относительная расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$) [41,42]

Выводы по главе 1

1. Анализ литературы показал широкое распространение спектральных методов анализа химического состава и применимость МС-ИСП для оценки чистоты веществ для создания на их основе эталонов сравнения, а АЭС-ИСП для характеристики СО растворов элементов.

2. Продемонстрирована принципиальная возможность обеспечения метрологической прослеживаемости при передаче единиц величин от эталонов сравнения в виде чистых веществ СО, предназначенным для калибровки аналитического оборудования как в метрологических задачах, так и при проведении рутинных измерений.

3. Выявлены недостатки существующей номенклатуры СО утвержденных типов как в количественном выражении, так и в их качественных характеристиках.

На основании проведенного анализа сформулированы следующие задачи:

- провести анализ алгоритмов оценки чистоты косвенным способом с целью выбора оптимального;
- провести экспериментальные исследования материалов эталонов сравнения для оценки их однородности
- разработать эталоны сравнения в виде высокочистых веществ на основе выбранного алгоритма;
- произвести выбор оптимальных параметров измерений на атомно-эмиссионном спектрометре с целью повышения точности измерений при характеристике стандартных образцов растворов элементов;
- провести экспериментальные исследования упаковки стандартных образцов растворов элементов для оценки стабильности материала и разработать процедуры экспрессного контроля стабильности новых партий СО;
- разработать стандартные образцы растворов элементов с установленной метрологической прослеживаемостью, отвечающие современным требованиям аналитического контроля.

2 Анализ различных подходов к оценке чистоты косвенным способом

2.1 Методические основы

Чистота вещества или массовая доля основного компонента – это основная характеристика материала, который может быть использован в качестве эталона сравнения для хранения и передачи единиц величин, характеризующих состав. Однако, производители чистых неорганических веществ чаще всего представляют на рынок свою продукцию, приводя массовую долю основного компонента с маркировкой «100 % минус сумма обнаруженных металлических примесей» [22].

Кроме этого, в нормативных документах, содержащих технические условия и требования к химическому составу на многие виды продукции из чистых металлов, содержатся требования к предельным содержаниям узкого круга примесей. Например, в ГОСТ Р 53803 [43] определено 5 марок меди (в зависимости от допускаемых содержаний отдельных примесей), из которых возможно изготовление медной катанки с заданными свойствами для электротехнических целей. Таким образом, при производстве этих марок меди сокращаются затраты на избыточный контроль состава в части, мало влияющей на потребительские свойства. С технической точки зрения такой подход вполне обоснован. Собственно, поэтому такой вариант можно назвать – «техническая чистота» или по-другому – «целевая чистота» [2, с. 109]. Далее во избежание путаницы будем пользоваться термином «техническая чистота» для описания отдельных алгоритмов обработки результатов измерений примесного состава, т.к. он не обязывает конкретизировать номенклатуру определяемых примесей в исследуемом материале в отличие от термина «целевая чистота», который, очевидно, связан с конкретными требованиями.

Касательно же оценки чистоты материала эталона сравнения, описанный выше подход, не применим прежде всего потому, что модель является неполной, и, следовательно, может давать смещенный результат.

Альтернатива – «академическая чистота» [2, с. 109], оценка которой подразумевает определение полного (или практически полного) примесного состава исследуемого материала. Например, для той же меди [43] марки М001б из допусков по примесному составу можно определить «целевую чистоту» не ниже 99,9935 %, а из результатов, представленных в главе 3, можно оценить, что массовая доля меди, полученная как 100 % минус сумма целевых примесей, составляет 99,9972 % (что соответствует требованиям), массовая доля меди, полученная как 100 % минус сумма обнаруженных примесей, составляет 99,9943 %, а с учетом пределов обнаружения «академическая чистота» составит лишь 99,9919 %.

2.1.1 Методы измерений содержания неорганических микропримесей

Существуют различные методы определения содержания микропримесей. Среди них можно выделить наиболее распространенные и / или наиболее точные, которые могут применяться для оценки чистоты веществ по схеме 100 % минус сумма примесей:

- атомно-абсорбционная спектрометрия;
- атомно-эмиссионная спектрометрия;
- масс-спектрометрия.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) [44]

Атомно-абсорбционная спектроскопия основана на поглощении излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами. Таким образом, в ААС необходима предварительная атомизация пробы. Величина оптической плотности атомного пара в соответствии с основным законом светопоглощения пропорциональна концентрации поглощающих частиц - атомов определяемого элемента в атомизаторе. Основные типы источников атомизации, применяемые в ААС – это пламя и электротермические (непламенные) атомизаторы. В настоящее время в ААС в качестве источников излучения наибольшее распространение получили разрядные лампы – лампы с полым катодом и безэлектродные разрядные лампы. Они являются источниками линейчатых спектров. Серьезный недостаток разрядных ламп – их «узкая специализация»: каждая лампа пригодна для определения только одного элемента. Существуют, правда, и многоэлементные лампы, в которых катод изготовлен из смеси нескольких элементов, но у них эксплуатационные характеристики, как правило, хуже, чем у одноэлементных.

Пределы обнаружения (ПДО) в ААС для большинства элементов составляют $(10^{-6} - 10^{-4})$ % в пламенном и $(10^{-9} - 10^{-7})$ % в электротермических вариантах. Однако в задачах, связанных с определением большого перечня примесей, применение ААС не оправдано и далее рассматриваться не будет.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) [44,45]

Метод основан на термическом возбуждении свободных атомов или одноатомных ионов и регистрации оптического спектра испускания возбужденных атомов. Аналитическим сигналом в АЭС служит интенсивность испускаемого излучения. Поскольку возбуждение атомов имеет термическую природу, возбужденные и невозбужденные атомы находятся между собой в термодинамическом равновесии, положение которого описывается законом распределения Больцмана, согласно которого при постоянной температуре число возбужденных частиц прямо пропорционально числу невозбужденных частиц, т. е. фактически общему числу данных атомов в атомизаторе (поскольку в реальных условиях атомно-

эмиссионного анализа доля возбужденных частиц очень мала). В свою очередь (при заданных условиях атомизации, определяемых конструкцией и режимом работы прибора, и рядом других факторов), число атомов в атомизаторе пропорционально концентрации определяемого элемента в пробе. В АЭС решающее значение имеет правильный выбор условий атомизации и измерения аналитического сигнала, включая градуировку по стандартным образцам.

Самым современным источником возбужденных атомов в АЭС является **индуктивно-связанная плазма** [45,46] (ИСП), обладающая по целому ряду показателей наилучшими аналитическими возможностями и метрологическими характеристиками.

Пределы обнаружения в АЭС зависят от способа атомизации и природы определяемого элемента и могут изменяться в широких пределах. Для легковозбудимых и легкоионизирующихся элементов (щелочные и большинство щелочноземельных металлов) наилучшим источником атомизации является пламя. При этом достигается предел обнаружения 10^{-7} %. Для большинства других элементов наивысшая чувствительность достигается при использовании ИСП с пределом обнаружения 10^{-8} %. Однако указанные пределы обнаружения — это наилучшие достигаемые результаты лишь в ограниченном перечне матриц и для узкого круга определяемых элементов. Характерными же для **атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП, АЭС-ИСП)** являются пределы обнаружения порядка 10^{-5} % [45].

Метод характеризуется высокой стабильностью, низким уровнем шумов и малой величиной фонового сигнала. Большое преимущество АЭС над ААС заключается в возможности одновременного анализа широкого круга элементов. Химические влияния и матричные эффекты, а также мешающие влияния со стороны материалов атомизатора отсутствуют. Дополнительным достоинством метода является возможность плавно регулировать условия атомизации и возбуждения.

Масс-спектрометрия (МС) [44,45,47]

Масс-спектрометрический метод анализа основан на ионизации атомов и молекул изучаемого вещества и последующем разделении образующихся ионов в пространстве или во времени. Полученные при ионизации ионы с помощью электрического поля переносятся в масс-анализатор. Там начинается второй этап масс-спектрометрического анализа - сортировка ионов по отношению массы к заряду.

Отличительной особенностью МС является возможность изотопного анализа, что позволяет реализовать **метод изотопного разбавления** [48,49]. Суть метода заключается в следующем: образец с известным изотопным составом, но неизвестным содержанием эле-

ментов смешивается с точным количеством добавки. Добавка содержит необходимые элементы с измененным изотопным составом. В идеальном случае добавка должна содержать элементы, обогащенные по наименее распространенным изотопам. С целью обеспечения изотопного обмена между образцом и добавкой, последнюю следует вводить на стадии разложения образца, если таковое необходимо. В других случаях форма, в которой элемент существует в добавке, должна по возможности быть идентичной форме элемента в образце.

После введения добавки изотопное отношение элемента в образце изменяется, и по величине этого изменения можно рассчитать содержание элемента в начальной пробе.

Метод изотопного разбавления имеет ряд ограничений: во-первых, определяемый элемент должен иметь как минимум два изотопа, во-вторых, эти изотопы должны быть свободны от спектральных интерференций. Кроме того, стандартные образцы с точно известным изотопным составом дороги и не всегда доступны.

На точность анализа с применением этой методики не оказывают влияние неспектральные интерференции, связанные с изменением чувствительности прибора во времени, матричные эффекты и т.д., поскольку измеряется не абсолютная концентрация изотопа, а изотопное отношение. По той же причине в силу протекания изотопного обмена между образцом и добавкой потери аналита при манипуляциях с пробой не так значимы [50,47, сс. 228-232].

Отдельно необходимо отметить, что масс спектрометрия с изотопным разбавлением признана относительным первичным методом.

В неорганической химии для анализа элементного состава применяются «жесткие» методы ионизации, такие как: ионизация в индуктивно-связанной плазме и ионизация в тлеющем разряде (ТР). Автором [47] описаны и другие способы атомизации (**лазерная абляция в сочетании с индуктивно-связанной плазмой (LA MS-ИСП)**, электротермическая, электронный удар и др.), менее подходящие для изучения состава чистых неорганических веществ [47, сс. 28-72].

Основной областью применения **МС с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП)** является анализ жидких образцов и растворов различных веществ и материалов. Существует множество способов введения раствора в ИСП, но все они в основном достигают единого результата - они образуют ультрадисперсный аэрозоль, который может быть эффективно ионизован в плазменном разряде. Только (1-2) % процента пробы достигают плазмы.

МС-ИСП позволяет определять элементы с атомной массой от 7 до 250, то есть от Li до U. Однако некоторые массы не определяются, например, 40, из-за присутствия в образце большого количества аргона. Обычный МС-ИСП прибор способен определить содержание от (1-10) нг/дм³ до (10-100) мг/дм³ [50].

Авторы [51] отмечают ключевую роль МС-ИСП в метрологии неорганической химии, приводя в пример 56 международных сличений, в которых приняло 16 различных национальных метрологических институтов, используя этот метод для элементного анализа, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, определения изотопного соотношения или состава металлоорганических соединений.

Преимуществом **МС тлеющего разряда (TR MS, GDMS)** является возможность анализа проб без перевода их в раствор [52], а также возможность определения растворенных в пробе газов и газообразующих элементов. GDMS появилась более 50 лет назад, причем большое количество исследований было проведено в Советском Союзе и России. В последнее время возникла новая волна интереса к аналитическим приложениям тлеющего разряда, связанная с появлением исследовательских и коммерческих аналитических систем, в которых объединены тлеющий разряд и масс-спектрометр. В этих системах все шире начинают использовать радиочастотные и импульсные разряды, имеющие ряд преимуществ по сравнению с разрядом постоянного тока. В международных изданиях представлен ряд обзоров по масс-спектрометрии с тлеющим разрядом [53,54,55], но в русскоязычной научной литературе подобные публикации мало распространены.

В таблице 1 представлены сравнительные характеристики некоторых методов масс-спектрометрии [47, с. 257]

Таблица 1 – Сравнительные характеристики методов масс-спектрометрии

Вид МС	ПДО, мкг/г	Уровень точности	Ключевые особенности
GDMS	0,0005-0,1	++	высокая чувствительность, возможность оценки ПДО методом нормировки
МС-ИСП	0,000001-	++	высокая скорость и чувствительность
ID МС-ИСП	0,001	+++	
LA-МС-ИСП	0,00001- 0,001	+	высокая скорость и чувствительность

Все рассмотренные выше методы измерений содержания микропримесей имеют свои достоинства и недостатки. Важным достоинством атомно-эмиссионной спектрометрии являются возможности экспрессного, одновременного количественного определения большого числа элементов в широком интервале концентраций с приемлемой точностью

при использовании малой массы пробы. С помощью этого метода также возможно реализовать методику компаративных измерений, позволяющую передавать единицу массовой доли элементов на макроуровне от первичных (абсолютных) методов с высокой точностью [14].

Помимо более низких пределов обнаружения по сравнению с АЭС-ИСП одним из достоинств МС-ИСП является возможность реализации изотопного разбавления для оценки микропримесей с максимальной точностью. Но метод изотопного разбавления имеет ряд ограничений: во-первых, определяемый элемент должен иметь как минимум 2 изотопа, во-вторых, эти изотопы должны быть свободны от спектральных интерференций. Кроме того, стандартные образцы с точно известным изотопным составом дороги и не всегда доступны.

Атомно-эмиссионный и масс-спектрометрический методы с ИСП дополняют друг друга, и их параллельное использование для характеристики высокочистых веществ позволяет охватывать более широкий диапазон содержаний примесей в одной пробе, контролировать правильность анализа принципиально разными методами и определять элементы, аналитические линии которых в одном из методов испытывают различные помехи.

2.1.2 Методы измерений содержания газообразующих примесей

В настоящее время для проведения анализа газообразующих примесей (ГП) в металлах и сплавах применяются различные инструментальные методы: это прежде всего методы горячей экстракции (методы восстановительного и окислительного плавления) в потоке инертного газа, эмиссионная спектроскопия, спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, реже активационный анализ на заряженных частицах, масс-спектральный анализ [17].

К очевидным преимуществам оптической эмиссионной спектрометрии при анализе ГП следует отнести экспрессность, низкую стоимость анализа и хорошо отработанную процедуру автоматизированной подготовки проб. В последнее время появилось значительное число работ, посвященных разработке новых методик и совершенствованию спектральных приборов с искровым возбуждением (spark-OES) для анализа сталей с ультранизким содержанием углерода и азота. Оптимизация источников возбуждения, обеспечивающих хорошо воспроизводимые параметры искрового разряда, программного обеспечения, позволяющего анализировать оптимальные участки аналитических пиков, введение внутренних стандартов позволяет значительно повысить воспроизводимость результатов анализа ГП в области низких концентраций [56,57]. Однако спектральное определение низких концен-

траций элементов связано с необходимостью отбора проб металла с использованием специальных пробоотборников, продуваемых аргоном, и специальной процедуры подготовки проб, что соответственно приводит к увеличению общей продолжительности анализа, повышает его стоимость, нивелируя преимущества спектральных методов. Тем не менее общее время спектрального анализа низких концентраций ГП в сталях на спектрометрах с искровым источником возбуждения составляет от 2,5 до 4 мин.

Основным преимуществом спектрометров тлеющего разряда по Гримму является возможность проведения количественного послойного анализа [58,59,60]. По возможности достижения низких пределов обнаружения спектрометры тлеющего разряда имеют определенные преимущества по сравнению со спектрометрами с другими источниками возбуждения. Аналитическая точность измерений в спектрометрах тлеющего разряда выше вследствие более стабильной плазмы тлеющего разряда по сравнению с дугой и искрой. Конструктивные особенности современных источников позволяют обеспечить быстрое и эффективное удаление адсорбированных воды и ГП с внутренней поверхности лампы Гримма. Замена форвакуумных насосов на турбомолекулярные позволила снизить величину фона.

Также в качестве источников возбуждения может быть использован лазер. Метод показал весьма высокую экспрессность, но недостаточную чувствительность и воспроизводимость результатов и, что немаловажно, неоднозначность количественной интерпретации результатов [61].

Применение масс-спектрометрии при определении ГП позволяет значительно снизить пределы обнаружения и повысить точность анализа [62,63]. При этом масс-спектрометрический метод пока является достаточно длительным, трудоемким и дорогим методом анализа.

Методы активационного анализа основаны на использовании быстрых и медленных нейтронов (НАА), заряженных частиц и гамма-квантов для индуцирования ядерных реакций, в которых образуются индикаторные радионуклиды. Важными преимуществами активационных методов анализа являются их очень низкие пределы обнаружения по большинству элементов и возможность проведения прямых измерений [64,65]. Методы позволяют определять газообразующие примеси без учета адсорбированных на поверхности образца, что особенно важно в случае определения низких концентраций углерода и кислорода. Сложность инструментального оформления, длительность и высокая стоимость определения переводят данные методы в разряд исследовательских и арбитражных.

Очень высокой чувствительностью обладают методы инфракрасной (ИК)-спектроскопии [66], применяемые при определении кислорода в кремнии и полупроводниковых

материалах. Однако метод связан с использованием сложного оборудования, применим только для анализа твердых веществ, прозрачных в инфракрасном диапазоне излучения, и не всегда универсален из-за широкого набора спектров поглощения и отсутствия сведений о коэффициентах экстинкции.

Методы высокотемпературной экстракции в несущем газе получили в последнее десятилетие существенное развитие, обусловленное совершенствованием измерительных ИК-ячеек, детекторов теплопроводности, компьютерных систем, миниатюризацией электроники, что привело к расширению диапазонов измеряемых концентраций, снижению на порядок пределов обнаружения и повышению метрологических характеристик анализаторов. Современные анализаторы включают системы предварительной высокотемпературной очистки поверхности образца перед анализом, что повышает точность определения низких концентраций кислорода [67].

Вакуумно-экстракционные методы, доминировавшие в шестидесятые годы прошлого века, сейчас применяются только в исследовательских целях и практически вытеснены с рынка аналитического оборудования [68].

В работе [68] приведены ориентировочные данные по пределам достоверного определения некоторых газообразующих примесей в сталях и сплавах на железной основе для различных методов анализа:

Таблица 2 – Сравнение методов (мкг/г)

Метод анализа	Элемент			
	Водород	Азот	Кислород	Углерод
Высокотемпературная (горячая) экстракция в несущем газе	0,01	0,15	0,15	0,2
Эмиссионная спектроскопия с искровым возбуждением (SD-OES)	–	3 (149,2 нм)	25 (130,2 нм)	1 (165,7 нм)
Эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда по Гриму (GD-OES)	10 (656,2 нм)	10 (149,2 нм)	20 (130,2 нм)	4 (165,7 нм)
Гамма-активационный анализ	0,1	0,1	0,1	0,1
Масс-спектрометрия с искровым пробоотбором с лазерным пробоотбором	0,2 0,001	1 0,01	1 0,03	0,2 0,02
Нейтронно-активационный анализ	1	1	5	1

Исходя из вышеизложенного, средства измерения (анализаторы), основанные на методе высокотемпературной (горячей) экстракции, являются оптимальным выбором как в экономическом плане, так и в плане метрологических характеристик при анализе ГП (кислорода, азота, водорода, углерода и серы) в чистых веществах, особенно если учитывать

возможность калибровки с помощью газовых доз, что обеспечивает прослеживаемость измерений при использовании поверочных газовых смесей или чистых оксидов и солей металлов [67,69].

2.1.3 Оценивание пределов обнаружения и пределов определения

Необходимость оценки пределов обнаружения и пределов определения для целей настоящей работы связана с вычислениями МДОК по схеме 100 % минус сумма примесей. При этом надо обеспечить достоверность результатов измерений МДОК на основе измерений примесей, большая часть которых оценивается в виде предела обнаружения.

Существуют различные определения терминов - предел обнаружения и предел определения. Например, согласно [70]:

предел обнаружения (аналита), limit of detection (LOD): Наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества или материала с заданной доверительной вероятностью;

предел определения (аналита), limit of determination, limit of quantitation (LOQ): Наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методике анализа вещества или материала с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности.

В других источниках:

предел обнаружения, detection limit, limit of detection: Измеренное значение величины, полученное в соответствии с данной методикой измерений, для которого вероятность ошибочного утверждения об отсутствии компонента в материале равна β , а вероятность ошибочного утверждения о его наличии равна α [71];

предел обнаружения minimum detectable quantity, detection limit: Минимальное значение независимой величины, которое может быть с уверенностью обнаружено (с вероятностью p), используя стандартное отклонение сигнала холостого опыта в качестве порогового значения [72].

Такие разночтения скорее всего связаны с различиями в подходах к оценке этих пределов - статистический и вероятностный [73]. Однако общий смысл как определений, так и подходов практически не разнится и не влияет на конечный результат в случае линейной зависимости выходного сигнала от содержания аналита (как в методах, описанных пп. 2.1.1-2.1.2). Авторы [73] показали связь между оценками LOD и LOQ которая выражается лишь в выборе статистического критерия, который разделяет появление ошибок I рода (ложная тревога) и II рода (пропуск сигнала). В общем, такие подходы сводятся к выбору

численного значения этого коэффициента (k), который может принимать значения от 2 до 10 в формуле

$$y_j = k \cdot \frac{S_{0j}}{b_j}, \quad (8)$$

где y_j – предел обнаружения j -го элемента, мг/г;

S_{0j} – стандартное отклонение сигнала в холостом опыте;

b_j – коэффициент наклона градуировочной характеристики для j -й примеси, г/мг.

Обычно для LOD значение k принимают равным 3 [74, с. 31] а для LOQ – 6 [73, с. 231], т.е. разница между пределом обнаружения и определения сводится к тому, что во втором случае вероятность ошибок второго рода, т.е. пропуск микропримеси, снижена по сравнению с первым. На рисунке 8 графически показаны эта разница.

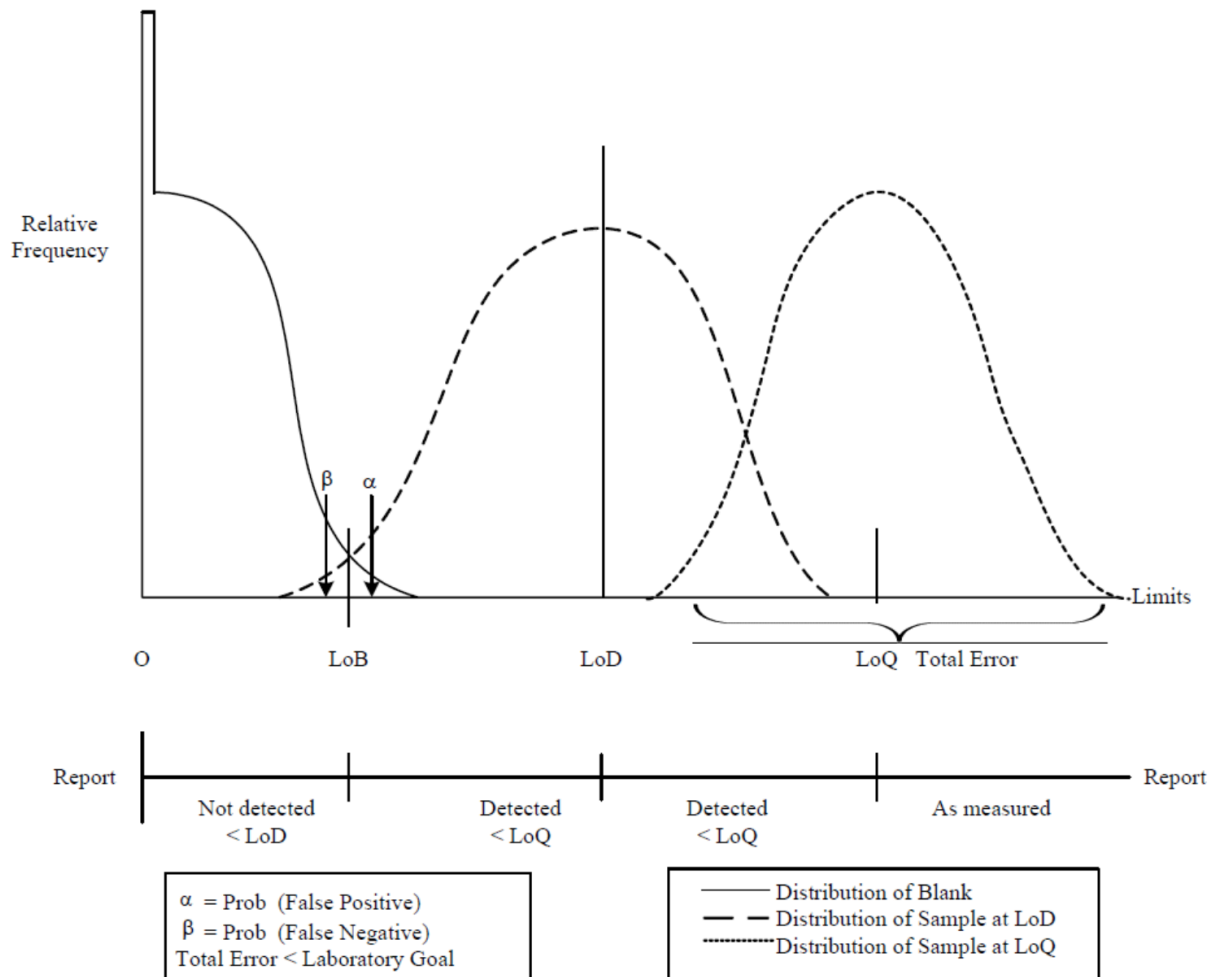


Рисунок 8 – Распределение результатов для бланка (LoB) и проб с содержанием аналита близким к пределу детектирования (LoD) и к пределу определения (LoQ) [75]

В метрологических задачах использование чистых веществ (ЧВ) связано с точной, полной и достоверной оценкой их чистоты. С этой точки зрения предел обнаружения или определения необходимо рассматривать как некоторый интервал, который с опреде-

ленной вероятностью включает в себя значение, например, массовой доли элемента, которое при нынешнем уровне развитии техники не удастся определить, т.е. получить оценку измеряемой величины с границами погрешности или расширенной неопределенностью. Условно этот интервал можно представить в следующем виде

$$x_j \in (0; y_j), \quad (9)$$

где x_j – массовая доля j -го элемента, мг/г.

Тогда становится очевидным, что превышение верхней границы интервала по уравнению (9) при наличии ошибки второго рода ведет к совершенно иной обработке измерительной информации в алгоритмах по п. 2.2. Следовательно, вблизи предела обнаружения вероятность «ложной тревоги» не превышает 0,05, а вероятность «пропуска сигнала» может достигать 0,5, коэффициент k следует выбирать большим или равным 3-х.

2.2 Обзор существующих и новых алгоритмов

Исходя из сказанного ранее, далее проведен сравнительный анализ шести алгоритмов обработки измерительной информации для оценки массовой доли основного компонента по схеме 100 % минус сумма примесей следующими способами: «оценка технической чистоты», «оценка академической чистоты», «ВАМ», «GUM», «метод интервальной оценки», «метод академика Девярых».

2.2.1 Оценка чистоты по неполному примесному составу

2.2.1.1 Статистический подход

Анализ работ [76,77] показывает, что возможно произвести оценку чистоты вещества по неполным данным анализа. Результаты измерений примесей представляют в виде выборки, состоящей из содержаний обнаруженных примесей и пределов обнаружения [77]

$$\{X_1, X_2, \dots, X_n; Y_1, Y_2, \dots, Y_r\}, \quad n + r = N, \quad (10)$$

где

$$X_i = -\lg x_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (11)$$

$$Y_j = -\lg y_j, \quad j = 1, \dots, n. \quad (12)$$

При полном числе обнаруженных примесей функция распределения величины X характеризуется двумя параметрами – средним μ и дисперсией. Аналогично набор пределов обнаружения Y характеризуется параметрами μ_y и дисперсией.

Функции правдоподобия с учетом работы [78] могут быть представлены в виде:

$$L_x = r \ln \Phi(\xi) - n \ln \sigma - \frac{n}{2\sigma^2} (S^2 + (\bar{X} - \mu)^2), \quad (13)$$

$$L_y = r \ln \Phi(-\xi) - r \ln \sigma_y - \frac{r}{2\sigma_y^2} (S_y^2 + (\bar{Y} - \mu_y)^2), \quad (14)$$

Искомые параметры должны одновременно максимизировать обе функции (13) и (14), т.е. удовлетворять системе

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = \bar{X} + \frac{r \sigma}{n \sigma_*} B(\xi) \\ \sigma^2 = \frac{(S^2 + (\bar{X} - \mu)^2)}{1 - \xi \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma_*}} \\ \mu_y = \bar{Y} + \frac{n \sigma_y}{r \sigma_*} B(-\xi) \\ \sigma_y^2 = \frac{(S_y^2 + (\bar{Y} - \mu_y)^2)}{1 + \xi \frac{\bar{Y} - \mu_y}{\sigma_*}} \end{array} \right\}, \quad (15)$$

где \bar{X} , S - выборочные значения среднего и среднеквадратического отклонения величины;

\bar{Y} , S_y - выборочные значения среднего и среднеквадратического отклонения величины Y ;

$$\xi = \frac{\mu - \mu_y}{\sigma_*}, \quad (16)$$

$$\sigma_* = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_y^2}, \quad (17)$$

$$B(\xi) = \frac{\varphi(\xi)}{\Phi(\xi)}, \quad (18)$$

$$\varphi(\xi) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad (19)$$

$$\Phi(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} \varphi(t) dt. \quad (20)$$

Полученные значения из системы (15) используются для вычисления суммарной концентрации примесей. Логарифм суммарного содержания примесей равен

$$Z = \mu - I_N \sigma - 0,25 \sigma^{-1} \lg(N), \quad (21)$$

где

$$I_N = N \int_{-\infty}^{+\infty} t \Phi^{N-1}(t) \varphi(t) dt. \quad (22)$$

Стандартная неопределенность измерений суммарного содержания примесей в соответствии с [77]

$$u(Z) = 3 \cdot 10^{-2} \sigma_y \sigma_* \left(\frac{\sqrt{N}}{n} \right). \quad (23)$$

Этот подход, предложенный академиком Г.Г. Девятым, предполагает, что распределение содержания примесей в чистых веществах должно быть близким к логнормальному. При некоторых известных содержаниях обнаруженных примесей и априорных данных о пределах обнаружения возможно экстраполировать кривую этого распределения, площадь под которой будет равна суммарному содержанию примесей.

2.2.1.2 Оценка технической чистоты

Техническую чистоту на практике часто оценивают по схеме 100 % минус сумма некоторых известных примесей, однако в литературе не встречается описания алгоритмов оценки характеристик точности. Несмотря на это, из модели (24) можно предположить, что неопределенность оценки чистоты можно оценить по формуле (25).

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i, \quad (24)$$

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2}, \quad (25)$$

где x_i - массовая доля обнаруженной i -й примеси, %;

n - количество обнаруженных примесей.

2.2.2 Оценка чистоты по полному примесному составу

2.2.2.3 Оценка академической чистоты

Как и в случае с оценкой «технической чистоты», четкого и единообразно описания алгоритмов нет, и хоть в уравнениях оценки «академической чистоты» участвует величина, связанная с пределами обнаружения, не всегда оценка МДОК производится по максимальному количеству примесей. В работе [2] говорится о том, что этот «подход состоит в определении полного примесного состава вещества, т.е. практически всех или почти всех элементов Периодической системы», однако на практике перечень примесей ограничивается 30-70 элементами. И хотя содержание 70 элементов это далеко не абсолютно полный хими-

ческий состав, далее будем рассматривать этот алгоритм, исходя из результатов определения содержания 91 примеси для того, чтобы можно было его сравнивать с другими подобными подходами.

Итак, по всей видимости оценка МДОК и связанной расширенной неопределённости может проводиться по формулам:

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r y_j, \quad (26)$$

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2 + \sum \left(\frac{y_j}{2}\right)^2}, \quad (27)$$

где x_i - массовая доля обнаруженной i -й примеси, %;

u_{xi} - стандартная неопределенность массовой доли i -й примеси, %;

n - количество обнаруженных примесей;

y_j - предел обнаружения j -й примеси, %;

r - количество пределов обнаружения.

2.2.2.4 Метод по GUM

Этот подход основан на принципах, изложенных в Дорожной карте по оценке чистоты чистых металлических элементов [19]. Представленный в этом документе алгоритм схож с «академической чистотой» за тем исключением, что для пределов обнаружения предполагается равномерное распределение, а в оценку чистоты принимается половина предела обнаружения:

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r \frac{y_j}{2} \quad (28)$$

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2 + \sum \left(\frac{y_j}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2}. \quad (29)$$

При этом $n + r = 90$ (и более). Предел обнаружения оценивается по уравнению (8).

2.2.2.5 Метод ВММ

Анализ данных работ [79,80,81,82] показывает, что массовая доля основного компонента (общая чистота) на основе измерений массовых долей микропримесей вычисляется по уравнению

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r \frac{y_j}{2}, \quad (30)$$

Расширенная неопределенность измерений оценивается по формуле

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{xi}^2 + \sum_{j=1}^r \left(\frac{y_j}{2}\right)^2}. \quad (31)$$

2.2.3 Методы интервальной оценки

Кроме описанных выше способов, далее сравниваются еще два, которые автор применял для предварительных оценок. Эти способы основаны так же на полном примесном составе с учетом пределов обнаружения.

Первый основан на предположении, что искомая величина лежит в диапазоне, который формируют результаты измерений массовых долей примесей и оценки пределов обнаружения. Условно верхнюю границу этого интервала можно вычислить по формуле

$$h = 100 - \sum_{i=1}^n x_i + 2 \cdot u(x_i), \quad (32)$$

а нижнюю по формуле

$$l = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r y_j - 2 \cdot u(x_i). \quad (33)$$

Тогда МДОК и ее стандартная неопределенность могут быть вычислены по формулам:

$$w = \frac{h + l}{2}, \quad (34)$$

$$u = \frac{h - l}{2}. \quad (35)$$

Второй способ похож на первый, однако для наглядности оценка МДОК берется без учета пределов обнаружения для того, чтобы их можно было уточнять в следующих исследованиях, а неопределенность оценивается с неравномерными границами. Расчеты проведены по следующим формулам

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i, \quad (36)$$

$$U = \frac{+2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2}}{-2 \cdot (\sum y_j + \sqrt{\sum u_{xi}^2})}. \quad (37)$$

2.3 Сравнение количественных показателей

Для наглядного сравнения различных алгоритмов произведены количественные оценки получаемых метрологических характеристик исследуемых эталонов сравнения.

На рисунке 9 графически представлены результаты расчетов в соответствии с алгоритмами по пп. 2.2.1-2.2.3 для эталона сравнения ванадия высокой чистоты. При этом использованы результаты согласно таблице 3.

Таблица 3 – Данные для оценки характеристик ЭС ванадия высокой чистоты

Наименование характеристики	Значение, мг/кг	Расширенная неопределенность (k=2; P=0,95), мг/кг
Сумма массовых долей обнаруженных примесей	554,0	25,3
Половина суммы пределов обнаружения не обнаруженных примесей	69,1	18,5

На рисунке 10 показано то же для эталона сравнения меди высокой чистоты с исходными данными по таблице 4.

Таблица 4 – Данные для оценки характеристик ЭС меди высокой чистоты

Наименование характеристики	Значение, мг/кг	Расширенная неопределенность (k=2; P=0,95), мг/кг
Сумма массовых долей обнаруженных примесей	56,6	4,2
Половина суммы пределов обнаружения не обнаруженных примесей	12,3	2,6

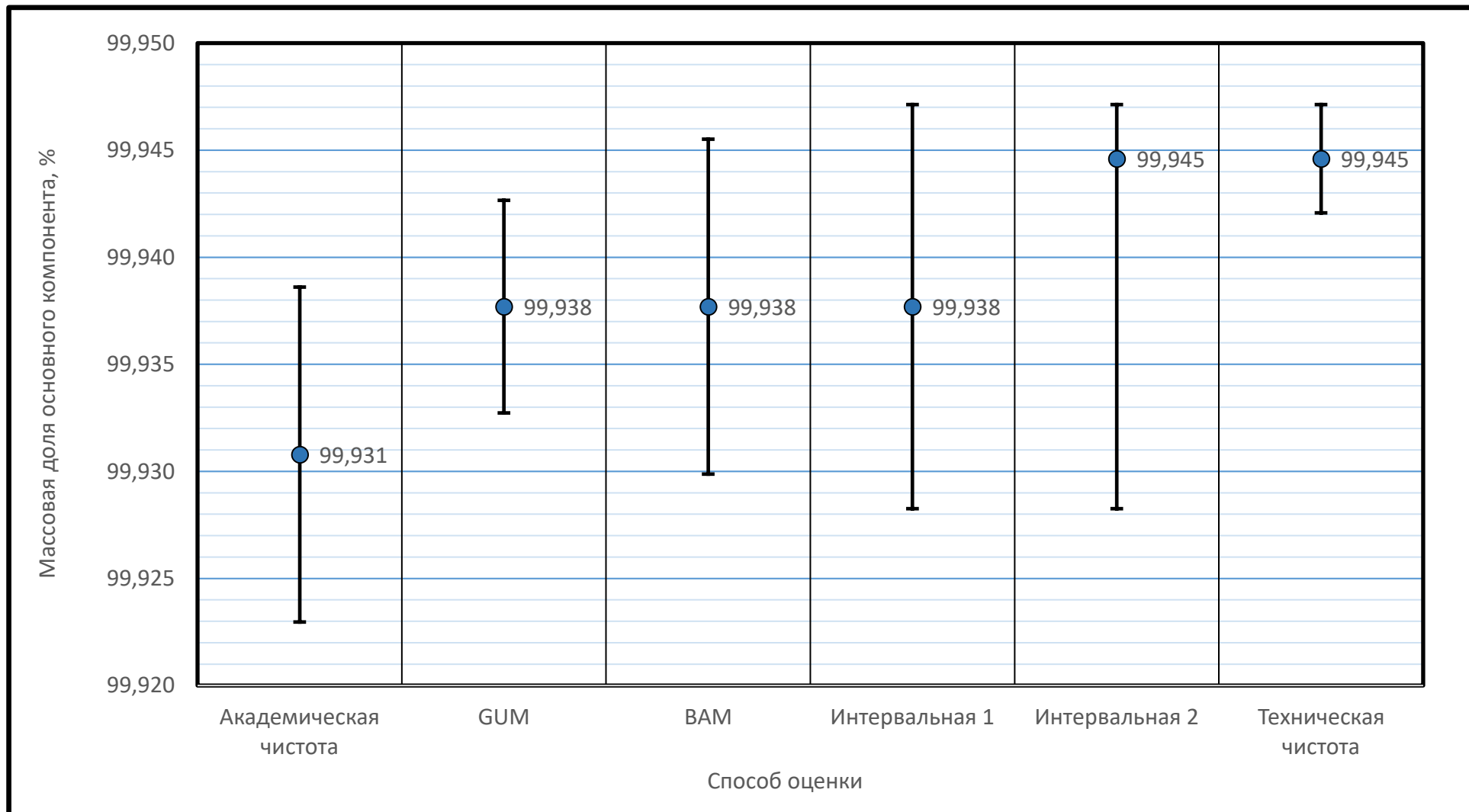


Рисунок 9 – Сравнение оценок характеристик ЭС ванадия высокой чистоты (k=2)

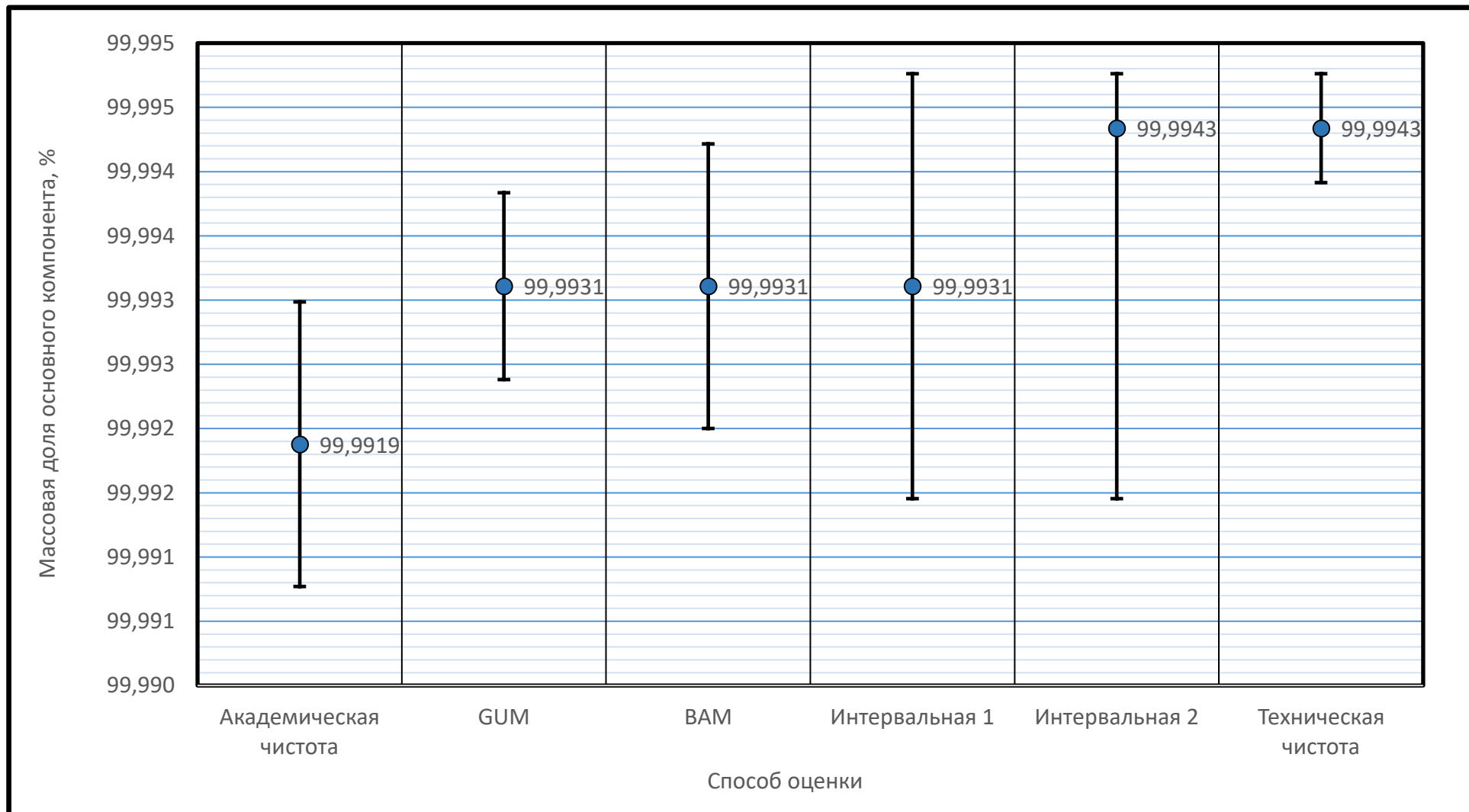


Рисунок 10 – Сравнение оценок характеристик ЭС меди высокой чистоты (k=2)

Анализ уравнений по пп. 2.2.1-2.2.3 и визуальное сравнение представленных графиков показывает, что алгоритм «Академическая чистота» дает наиболее низкое значение МДОК, в то время как алгоритм «Техническая чистота» - наиболее высокое. Этот факт связан с тем, что во втором случае не учитываются возможное содержание необнаруженных примесей, а в первом это учтено «с запасом». При этом для этих случаев нет подробного описания способов расчетов характеристик точности оценок массовой доли основного компонента.

Предложенные автором алгоритмы под условными обозначениями «интервальная 1» и «интервальная 2» построены на основании общих рассуждений о применении косвенного подхода к оценке МДОК по схеме 100 % минус сумма примесей. Эти алгоритмы также дают «оценку сверху» неопределенности МДОК, но не предназначены для применения при передаче единицы величины от эталона сравнения, т.к. не стандартизованы, что может нарушать принципы обеспечения единства измерений. Однако применение этих подходов может оказаться целесообразным в тех случаях, когда материал эталона сравнения исследован недостаточно полно или для наглядной демонстрации возможных смещений значения МДОК при уточнении ряда пределов обнаружения, например, при проведении дополнительных или периодических исследований материала эталона сравнения. Это особенно заметно графически для алгоритма «интервальная 2», где можно видеть (например, рисунок 10), что возможное смещение оценки МДОК в сторону увеличения возможно только в пределах ограниченном сверху величиной $2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2}$, а в сторону уменьшения уже более значимой величиной $2 \cdot (\sum y_j + \sqrt{\sum u_{xi}^2})$.

Алгоритмы оценок «GUM», «ВАМ» идентичны в плане расчета МДОК, но отличаются алгоритмами оценки характеристик точности. В первом случае алгоритмы строго соответствуют требованиям руководства по выражению неопределенности [83], во втором и в третьем эти требования не выполняются. Алгоритм «ВАМ» предполагает «оценку сверху» и пренебрегает предположением о равномерном распределении для величин в виде пределов обнаружения, как это показано в п. 2.1.3. При этом оценки МДОК по алгоритмам «GUM», «ВАМ» не могут иметь смещение относительно друг друга и в любом случае будут совместимы. Помимо отсутствия относительного смещения, приведенные результаты международных сличений [84] (подробнее в главе **Ошибка! Источник ссылки не найден.**) показывают, что оценки по алгоритму «GUM» совместимы с оценками, полученными прямым способом с использованием первичного (абсолютного) метода (на рисунке 11: UNПМ1 – результат измерений массовой доли меди в чистой меди методом кулонометрии при контролируемом потенциале; UNПМ2 - результат измерений массовой доли меди в чистой меди по схеме 100 % минус сумма примесей).

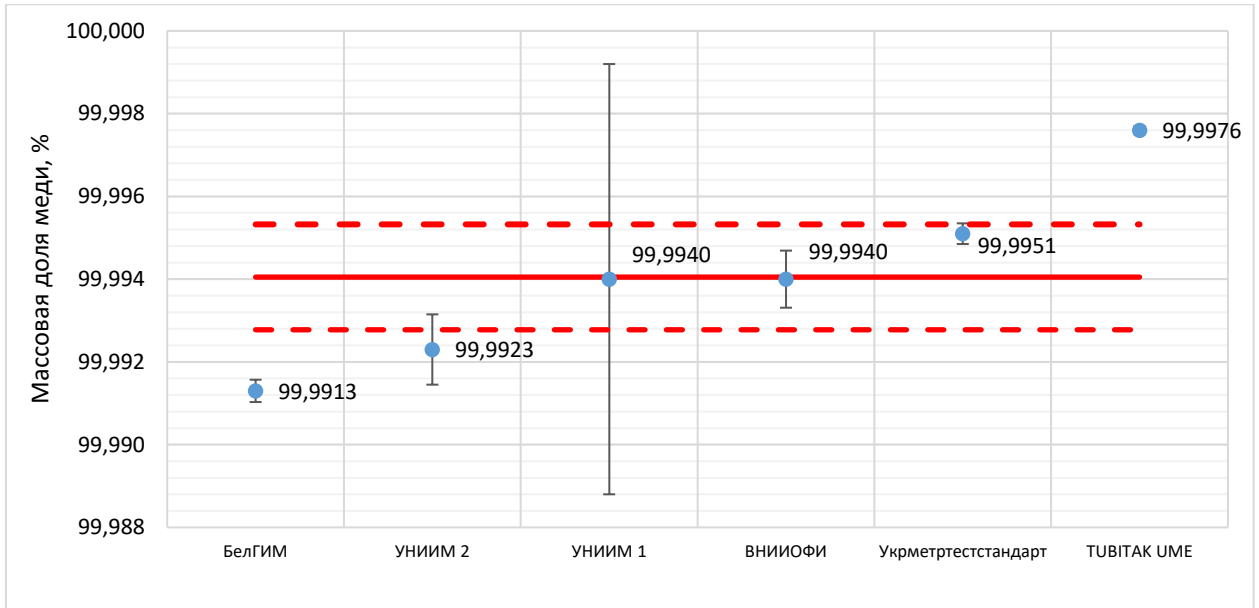


Рисунок 11 – Результаты сличений КОOMET 645/RU/14 ($k=1$) [84]

При всем различии всех описанных подходов в реальных примерах они дают совместимые результаты в пределах своих точностных характеристик, если применены к материалу чистотой менее 99,999 %, и практически идентичные результаты, если применены к материалу чистотой менее 99,8 %, что можно продемонстрировать графически если продолжить мысленный эксперимент предложенный в [10, сс. 62-63], смоделировав граничные условия в соответствии с таблицами 5 и 6.

Таблица 5 – Модельные данные для МДОК ~99,999 %

Наименование характеристики	Значение, мг/кг	Расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$), мг/кг
Сумма массовых долей обнаруженных примесей	0,10	0,02
Половина суммы пределов обнаружения не обнаруженных примесей	0,58	0,14

Таблица 6 – Модельные данные для МДОК ~99,8 %

Наименование характеристики	Значение, мг/кг	Расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$), мг/кг
Сумма массовых долей обнаруженных примесей	1949,3	389,9
Половина суммы пределов обнаружения не обнаруженных примесей	25,3	11,2

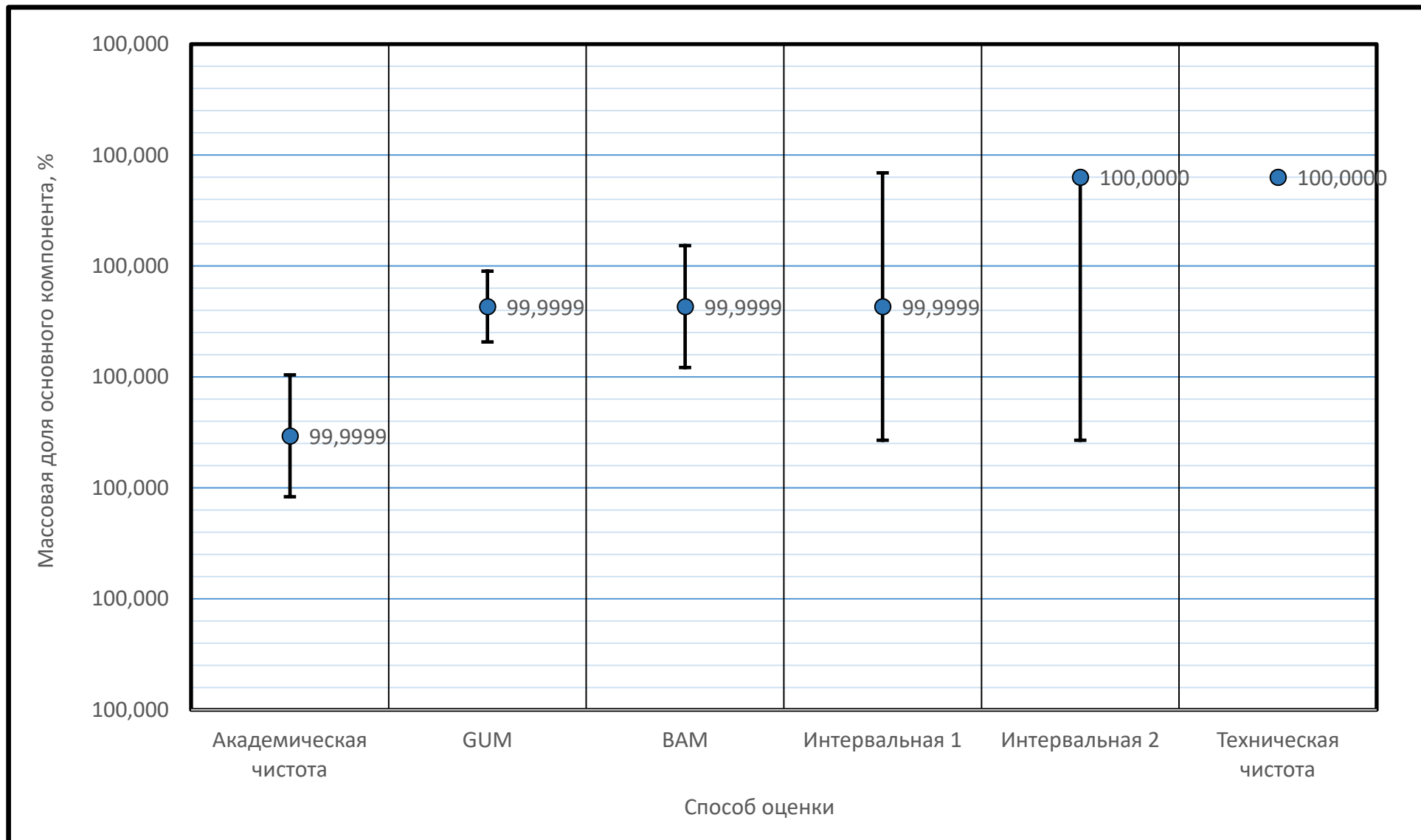


Рисунок 12 – Сравнение оценок характеристик ЭС с смоделированной МДОК 99,999 % (k=2)

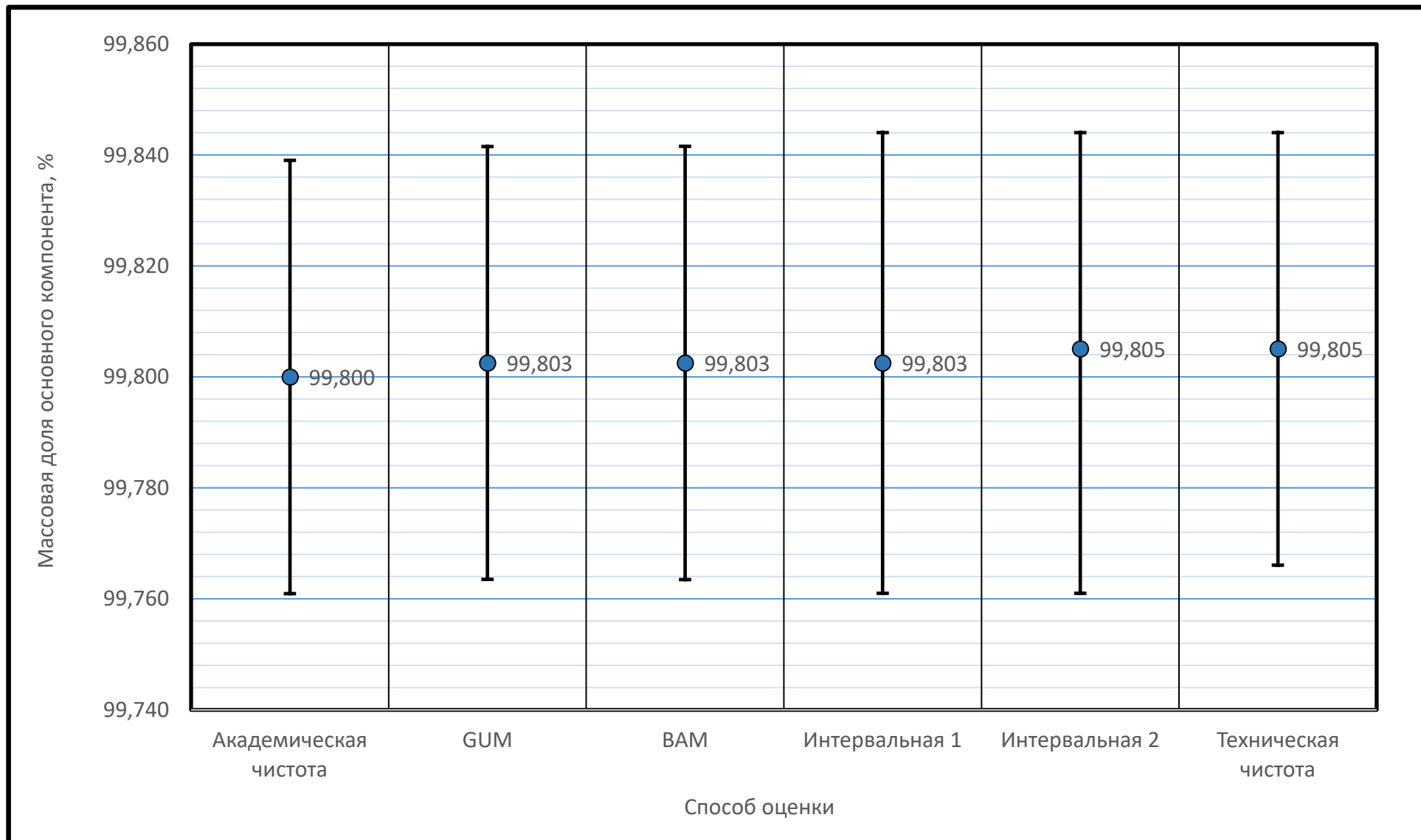


Рисунок 13 – Сравнение оценок характеристик ЭС с смоделированной МДОК 99,8 % (k=2)

На рисунке 12 представлены смоделированные данные, где видно, что полученные значения по алгоритму «Академическая чистота» не согласуются с оценками по «GUM» и «ВАМ», а оценка по алгоритму «Техническая чистота» является крайне сомнительной, что подтверждает неполноту модели. На рисунке 13 показано, что при МДОК менее 99,8 % оценки этой величины становятся практически идентичными, основной вклад в неопределенность измерений вносит источник, связанный с массовой долей обнаруженных примесей.

Принимая во внимание неполноту модели «Техническая чистота», избыточность модели «Академическая чистота» и отсутствие смещения относительно результатов, полученных с применением прямых методов, для целей настоящей работы, можно рассматривать алгоритм «GUM» как наиболее подходящий.

Для валидации выбранного алгоритма на примере результатов измерений примесного состава медной катанки в сличениях КООМЕТ 645/RU/14 проведено оценка МДОК методом Монте-Карло. Смоделировано 10^6 значений для каждой обнаруженной примеси с нормальным распределением со стандартным отклонением, равным суммарной стандартной неопределенности массовой доли конкретной примеси и для каждого предела обнаружения с равномерным распределением в границах от 0 до предела обнаружения (рисунок 14).

$$\begin{aligned}
 n &:= 1000000 \\
 x &:= \begin{bmatrix} 6.7 \cdot 10^{-5} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad sx := \frac{\begin{bmatrix} 1.9 \cdot 10^{-5} \\ \vdots \end{bmatrix}}{2} \quad y := \begin{bmatrix} 7.458 \cdot 10^{-4} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad sy := \sqrt{\frac{y^2}{12}} \\
 w &:= 100 - \sum x - \sum \frac{y}{2} = 99.9931 \quad Uw := 2 \cdot \sqrt{\sum sx^2 + \sum sy^2} = 0.000727 \\
 I &:= \text{rows}(x) - 1 \quad J := \text{rows}(y) - 1 \\
 i &:= 0..I \quad j := 0..J \\
 xm_i &:= \text{rnorm}\left(n, x_i, sx_i\right) \quad ym_j := \text{rnorm}\left(n, \frac{y_j}{2}, sy_j\right) \\
 \text{Stdev}\left(\sum_{i=0}^I xm_i\right) &= 0.000212 \quad \text{Stdev}\left(\sum_{j=0}^J ym_j\right) = 0.000295 \\
 w &:= 100 - \sum_{i=0}^I xm_i - \sum_{j=0}^J ym_j \quad 2 \cdot \text{Stdev}(w) = 0.000727 \\
 W &:= \text{sort}(w) \quad k := \frac{W_{n-n \cdot 0.025-1} - W_{n-n \cdot 0.975-1}}{2 \cdot \text{Stdev}(w)} = 1.96 \\
 \mu w &:= \text{mean}(w) = 99.9931 \\
 Uw &:= \text{Stdev}(w) \cdot k = 0.0007 \quad H_X := \text{histogram}\left(\frac{n}{1000}, w\right) \\
 Norm &:= \text{dnorm}(H_X^{(0)}, \text{mean}(w), \text{Stdev}(w)) \quad c := \frac{\max(H_X^{(1)})}{\max(Norm)}
 \end{aligned}$$

Рисунок 14 – Программа моделирования МДОК в медной катанке в сличениях КООМЕТ 645/RU/14 в среде Mathcad

Полученные результаты согласуются с выбранным алгоритмом, а распределение выходной величины (рисунок 15) близко к нормальному с коэффициентом охвата $k=1,96$ при $P=0,95$, что и следовало ожидать, исходя из положений центральной предельной теоремы.

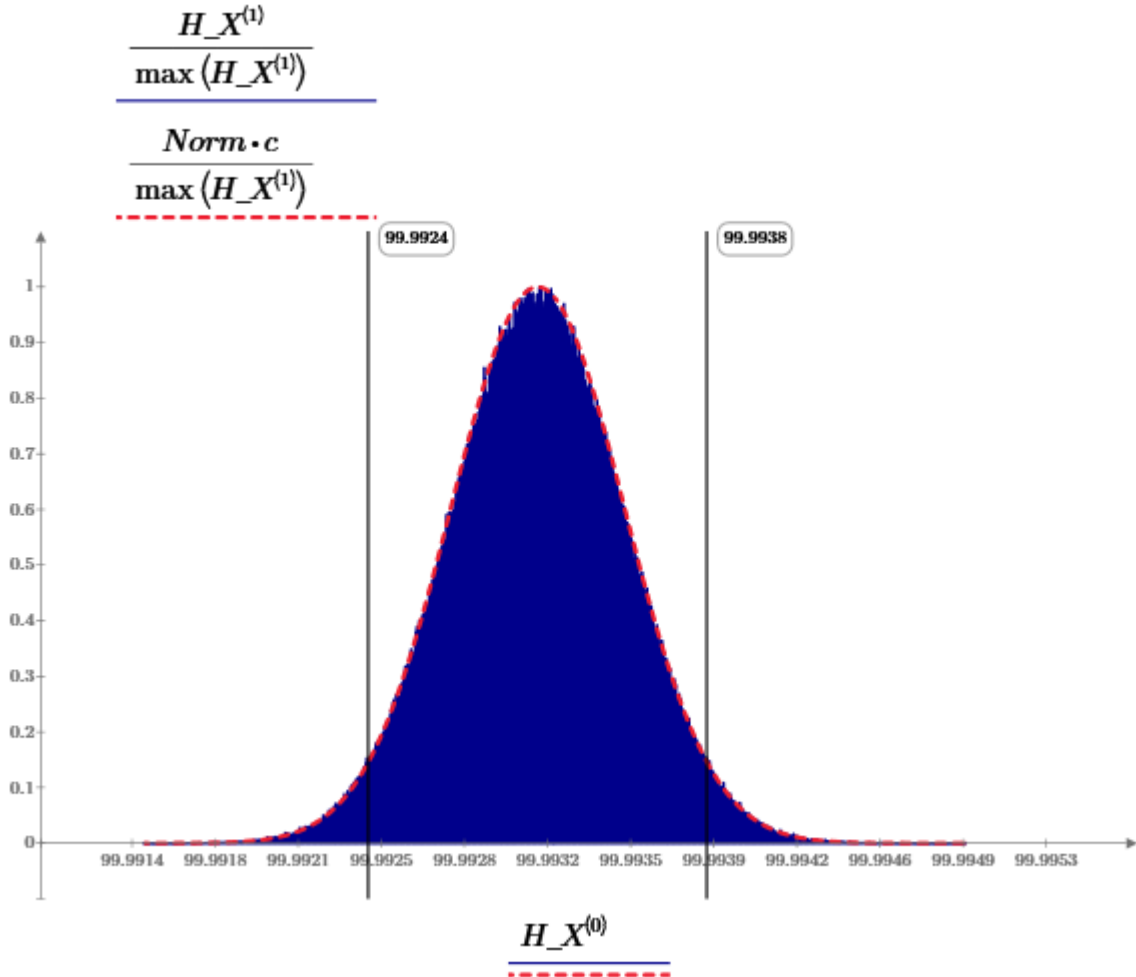


Рисунок 15 – Распределение выходной величины при моделировании МДОК в медной катанке в сличениях КООМЕТ 645/RU/14 (по оси x – МДОК, %; по оси y – плотность вероятности (синяя гистограмма); красный пунктир – нормальное распределение; вертикальные отсечки – граничные значения при $P=0,95$)

Выводы по главе 2

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

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

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

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

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

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

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

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

Выявлены отдельные недостатки алгоритмов «Академическая чистота» и «Техническая чистота» и описаны граничные условия применения алгоритмов, предложенных автором.

Показано, что метод «GUM», в котором для оценки чистоты предполагается определение 91 примеси, обеспечивает несмещенную (если сумма обнаруженных примесей >>

суммы пределов обнаружения для необнаруженных примесей) оценку массовой доли основного компонента и адекватную оценку неопределенности, связанной с измерениями необнаруженных примесей, что подтверждается высокоточными результатами прямых первичных и относительно первичных методов.

3 Разработка эталонов сравнения в виде чистых металлов

3.1 Определение основных требований к эталонам сравнения

На основании анализа алгоритмов оценки чистоты косвенными способами, проведенного в главе 2, результатов сличений [16,21], дорожной карты по оценке чистоты [19], публикаций [26,41,22] и предполагаемого назначения эталонов сравнения разработан документ МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах» [11], в котором сформулированы принципы исследований эталонов сравнения, исходя из целевой неопределенности:

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

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

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

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

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

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

На рисунке 16 представлена схема выбора подходов для оценки чистоты в зависимости от целевой неопределенности МДОК.

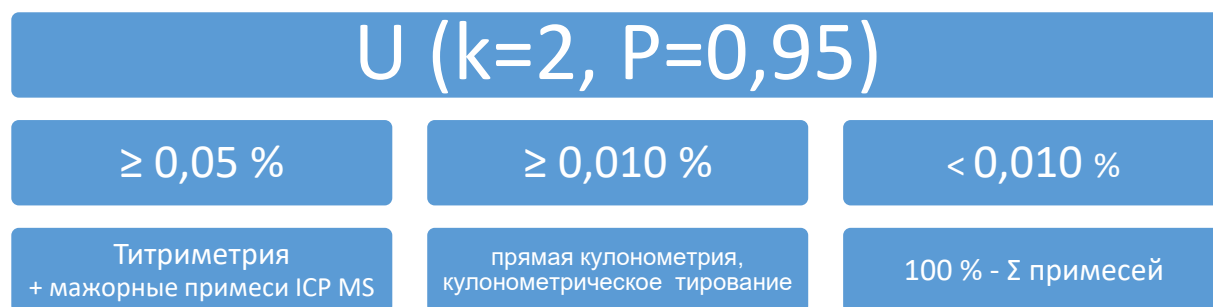


Рисунок 16 – Выбор методов определения МДОК по МИ 3560-2016

В документе так же приведены основные критерии выбора и подготовки чистых веществ, которые изложены ниже.

3.1.1 Критерии выбора и оценка пригодности чистых металлов для использования в различных метрологических работах

Среди используемых в настоящее время в науке и промышленности неорганических чистых веществ (ЧВ) можно выделить следующие основные классы, которые так или иначе доступны для проведения исследований в настоящей научно-исследовательской работе:

- ЧВ в виде чистых металлов и их сплавы для микроэлектроники, атомной и аэрокосмической промышленности [85];
- ЧВ в виде солей металлов, используемые, в основном, в фармацевтике и химической промышленности;
- ЧВ в виде монокристаллов металлов и их солей, особо чистые металлы, их сплавы и твердые растворы, используемые в наноиндустрии, микро- и нано электронике, при исследованиях и разработке новых материалов и химических продуктов [86].

Указанные классы ЧВ не охватывают полную номенклатуру их применения, однако их чистота именно в этих областях является наиболее критическим параметром, т.к. напрямую сказывается на свойствах конечных продуктов и значительно влияет на технологические процессы (например, при получении веществ с заданными свойствами).

Вместе с этим для настоящих исследований необходимо выделить такие характеристики ЧВ, которые позволят использовать их в различных метрологических работах (в том числе в качестве эталонов сравнения при длительном хранении и передаче единицы количества вещества). Прежде всего необходимо учитывать, что большинство методов, применяемых для исследований состава веществ и материалов, требуют перевода пробы в раствор, она должна относительно просто растворяться без образования остатка.

Исходя из объективных требований к ЧВ для метрологических работ, конечный продукт (ГСО, ЭС и др.) должен обладать достаточной точностью определения чистоты, стабильностью, однородностью и физическим удобством при применении в конкретных задачах. Для этого можно выделить различные характеристики ЧВ, представленные в таблице 7.

Таблица 7 – Характеристики ЧВ

Наименование характеристики	Рассматриваемые состояния
Дисперсное состояние	порошок кристаллы монокристалл
Номинальная чистота	<99,9 % 99,9-99,99 % >99,99 %
Вид чистого вещества	соединения элементов (соли, сплавы) чистые элементы
Фазовый состав (для солей и соединений)	стехиометричен не стехиометричен

При исследовании чистоты материалов применяется множество аналитических подходов и методов, однако для любого метода характерны некоторые влияющие факторы. Самым общим из них является наличие некоторого неконтролируемого количества примесей на поверхности материала [1], которые не характеризуют общий состав самого материала и при этом напрямую влияют на определение массовой доли. Очевидно, что массовая доля элемента в материале, которая определяется как масса этого элемента, отнесенная к массе вещества, при измерениях массы вещества по умолчанию будет включать также и те примеси, которые содержатся на поверхности:

- оксидный слой;
- сорбированные газы в поверхностном слое;
- механические поверхностные включения.

Наилучшим способом исключения таких влияющих факторов является физическое удаление примесных компонентов с поверхности исследуемого ЧВ. В противном случае требуется отдельный анализ поверхности и сопоставление с массовой долей компонентов, которые находятся в глубине фазы. В этом случае это вносит дополнительную неопределенность в оценку чистоты материала и значительно усложняет поставленную задачу.

Среди способов очистки поверхности материала можно выделить механические и химические. Первый заключается в абразивной обработке поверхности. Основным недостатком такого способа является загрязнение исследуемого объекта материалом абразива. Химический способ очистки поверхности обычно представляет собой травление высокоочищенными кислотами поверхностного слоя [87]. Оба эти способа применяются лишь для материалов в компактном (монокристалльном) состоянии, таком как слиток, дробь или различные кусковые формы, т.к. при воздействии кислоты на порошок или кристаллы велика вероятность полного растворения всего материала. Очистка поверхности порошкообразных веществ

также возможна (например, вакуумно-тепловым воздействием), однако она менее эффективна, т.к. в основном направлена на удаление влаги и легколетучих компонентов.

Описанные обстоятельства выделяют наилучшее дисперсное состояние ЧВ для настоящих целей – монолит. Обработка поверхности сильно загрязненного компактного материала может включать два последовательных этапа – сначала абразивная обработка, затем химическая. Обработка поверхности слабо или незначительно загрязненного материала может быть ограничена только химической обработкой.

Сделанный выбор в пользу материалов в компактном виде ввиду относительной простоты очистки поверхности и отсутствия высоких требований к условиям хранения также позволяет отдать предпочтение чистым металлам по отношению к их солям, т.к. такие соли чаще всего представляют собой порошкообразные материалы или небольшие кристаллы. Развитая поверхность этих материалов напрямую влияет на способность примесных элементов сорбироваться на поверхности и «мешать» оценке их чистоты.

Однако существует ряд элементов, которые затруднительно или даже опасно хранить в чистом виде (например, щелочные металлы и т.п.). В этом случае необходим некоторый компромисс в зависимости от поставленных целей при использовании, например, солей этих металлов в порошкообразной форме. Однако, рассматривая необходимость оценки чистоты, необходимо принимать во внимание стехиометрическое соотношение элементов в этих веществах. Например, общую чистоту солей металлов на практике часто определяют титриметрическими методами, т.е. с помощью титранта известного состава оттитровывают анион или катион и по его количеству рассчитывают общую чистоту материала по стехиометрическому соотношению [87]. В случае с титрованием аниона необходимо учитывать наличие в соединении различных катионов, образующих соединение с этим анионом, а в общем при таком подходе обязателен строгий стехиометрический состав вещества для адекватного выполнения расчетной процедуры [88].

В первом приближении выбор ЧВ по его номинальной чистоте связан с конкретными задачами. Так, максимальной точности оценки чистоты можно достичь, применяя косвенный подход (100% - сумма примесей) при массовой доле основного вещества не менее 99,97 % [10]. Поэтому в зависимости от задачи возможности применения конкретного метода и целевого значения неопределенности оценки чистоты возможны различные варианты. Общим для любого подхода остается минимальная граница номинальной чистоты материала – 99,7 %, т.к. менее чистые вещества могут содержать макропримеси, снижающие точность как прямых, так и косвенных методов. Например, примеси газов и газообразующих элементов (кислород, водород, сера, углерод, азот) могут негативно сказываться на точности оценки чистоты веществ по схеме 100 % минус сумма примесей, т.к. измерения

массовой доли этих элементов, например, методами горячей экстракции (восстановительное плавление) имеют относительно невысокую точность сами по себе, к тому же часто эти элементы распределены по объему материала неравномерно, что негативно сказывается на характеристиках точности определения МДОК, т.к. повышает оценку стандартной неопределенности от неоднородности.

3.1.2 Сведения о стабильности чистых веществ

Элементарные вещества, получаемые в промышленности, являются нестабильными в реальных условиях. С течением времени они необратимо превращаются в более устойчивые соединения, реагируя с компонентами воздуха (кислород и водяной пар) при комнатных температурах. Азот обычно действует как разбавитель, поскольку устойчивость нитридов металлов (магния, алюминия) ниже устойчивости соответствующих оксидов [89].

Известно, что чистое железо корродирует, находясь в контакте с водой, содержащей растворённый кислород. В то же время медь достаточно устойчива в нейтральной воде, независимо от содержания в ней кислорода. Кроме того, медь может растворяться в кислотах, содержащих растворённый кислород, и остаётся устойчивой в кислотах, лишённых кислорода, в то время как для нержавеющей стали наблюдается обратная закономерность.

При обычных температурах большинство металлов покрыты оксидной плёнкой толщиной от 3 до 10 нм. Такая плёнка образуется очень быстро (в течение нескольких минут) при контакте с атмосферным воздухом, но дальнейший её рост обычно незначителен. При более высоких температурах окисление может идти дальше вглубь, поскольку реагирующие частицы могут проникать через плёнку оксида. Такие оксиды называют защитными, поскольку скорость окисления уменьшается с ростом толщины плёнки. При этом поверхность металла можно представить в виде электрохимической ячейки, где на границе металл/оксид происходит реакция окисления атомов металла, а на границе воздух/оксид – процесс восстановления молекул кислорода. Перенос ионов и электронов осуществляется путём диффузии через дефекты в кристаллической структуре оксида. Таким образом, структура образующегося оксида влияет на скорость коррозии. Например, оксиды хрома и алюминия содержат небольшое число дефектов, поэтому они весьма устойчивы даже при высоких температурах. Если разница в относительных объёмах металла и его оксида велика (магний, уран), то защитный слой не образуется из-за его плохой адгезии к металлу.

Для оксида Fe_2O_3 характерно возникновение анионных вакансий, в то время как для FeO – катионных вакансий, Fe_3O_4 содержит дефекты смешанного типа. Само железо кристаллизуется в кубической структуре при температуре ниже 910°C . Оксид ZnO характеризуется образованием дефектов в катионной подрешётке.

При производстве металлических слитков возможно возникновение следующих структурных особенностей: градиента концентраций примесей (от центра к поверхности как отдельных кристаллов, так и слитка в целом), полости внутри слитка, окклюзия газов приводит к междендритной пористости (характерно для водяного пара в меди), происходит окклюзия оксидов и других внешних примесей. Если слитки подвергаются в дальнейшем однонаправленной деформации при высокой температуре, то происходит процесс рекристаллизации, в результате которого дендритные кристаллы заменяются полигональными кристаллами, вытянутыми в направлении обработки. Распределение примесей при этом становится более равномерным. При холодной прокатке материал становится более анизотропным.

Предложено несколько подходов к описанию процессов окисления металлов на воздухе.

Теория Кабрера-Мотта [90] описывает окисление металлов, на поверхности которых образуются тонкие защитные плёнки. Толщина этих плёнок составляет от 3 до 10 нм, а зависимость её от времени описывается логарифмической, обратной логарифмической или кубической функцией, в зависимости от природы металла. Теоретические исследования этих процессов сложны из-за низкой скорости роста плёнки и малой её толщины. Основные положения теории:

- 1) Атомы кислорода сорбируются на поверхности раздела воздух/оксид.
- 2) Плёнка настолько тонкая, что электроны металла проходят сквозь неё вследствие термоионной эмиссии или из-за квантово-механических эффектов туннелирования.
- 3) Атомы кислорода захватывают эти электроны, образуя анионы.

Таким образом, в плёнке возникает очень сильное электрическое поле (около 10^6 В/см), которое способствует миграции атомов металла через оксид. Рост плёнки ограничивается малым пробегом электронов.

Теория Вагнера [89] описывает процессы окисления в тех случаях, когда образуются сравнительно толстые плёнки оксидов, толщина которых достаточна для того, чтобы на обеих их сторонах установились химические равновесия. Согласно этой теории, скорость роста оксидной плёнки определяется скоростью диффузии реагирующих частиц через слой оксида по дефектам его кристаллической решётки. При этом предполагается, что оксид является устойчивой изотропной фазой одинаковой толщины, а другие пути диффузии не вносят значительного вклада в массоперенос.

Механизм окисления металлов на воздухе определяется природой металла, т.е. его дефектной структурой.

Например, окисление цинка – металла, образующего оксиды с дефектом внедрения катионов – можно описать следующим образом. На границе раздела оксид/атмосфера протекают следующие процессы:

Адсорбция атома кислорода из атмосферы,
Ионизация его с образованием аниона,
Координация с междузельным катионом металла.
Химически эти процессы можно выразить уравнением



Если принять величину активности ZnO за 1, то константа этого равновесия выражается уравнением

$$K = \frac{1}{p_{O_2}^{1/2} \cdot n_{Zn^{2+}} \cdot n_e^2} \quad (39)$$

где p_{O_2} – давление кислорода в атмосфере, $n_{Zn^{2+}}$;

n_e – число междузельных катионов и электронов, соответственно.

На поверхности раздела металл/оксид атомы металла проникают в зону оксида в виде катионов и электронов



Окисление происходит, если парциальное давление кислорода в атмосфере больше, чем давление диссоциации ZnO. При этом наблюдается градиент концентрации междузельных катионов в зоне оксида: концентрация дефектов вблизи границы раздела металл/оксид больше, чем на границе оксид/атмосфера.

При окислении металлов, образующих оксиды с катионными вакансиями, механизм реакций определяется способностью оксида принимать катионные вакансии. Катион металла переносится из подрешётки оксида, увеличивая количество вакансий, а электроны для восстановления кислорода берутся с оболочек иона металла, образуя электронные дырки. Процесс окисления также идёт при условии $p_{O_2} > p_0$. При этом также наблюдается градиент концентраций вакансий, но его направление противоположно: катионные вакансии возникают на границе оксид/атмосфера и исчезают на границе металл/оксид.

Для металлов, образующих оксиды с анионными вакансиями, Первая стадия заключается в переходе атома металла из металла в оксид, его ионизации и координации с анионом кислорода. Этот анион уходит из подрешётки оксида, создавая анионную вакансию, а избыточные электроны попадают в зону проводимости оксида. Атомы кислорода адсорби-

руются на поверхности, принимают эти избыточные электроны и заполняют анионные вакансии. Концентрация дефектов в данном случае уменьшается в направлении от металла до поверхности.

Скорость реакции окисления в теории Вагнера пропорциональна скорости диффузии частиц, которая обратно пропорциональна толщине слоя оксида. Таким образом, толщина слоя оксида увеличивается со временем по параболическому закону

$$x = 2kt^{1/2}. \quad (41)$$

Зависимость скорости реакции от температуры определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии D , в общем случае, выражается уравнением

$$\lg k = \frac{-A}{T} + B, \quad (42)$$

где A и B – константы.

Установлено, что скорость реакции окисления многих чистых металлов (в том числе, железа, меди и цинка) кислородом воздуха при комнатной температуре настолько мала, что образцы могут считаться стабильными в течение десятков лет.

Следует отметить, что наличие примесей в структуре металла может сильно повлиять на скорость его окисления. В зависимости от природы дефектов в оксиде и природы примеси возможно как увеличение, так и уменьшение скорости реакции на несколько порядков.

В целом изменение состава металла при хранении происходит в большей степени на поверхности образца и связано с его взаимодействием с компонентами атмосферы (кислородом, водой, углеродсодержащими веществами). Также следует учитывать возможность изменения состава металла при отборе пробы для анализа: загрязнение поверхности элементами, присутствующими в посуде, инструментах; органическими веществами кожи или смазки; потеря легколетучих или газообразных веществ, находящихся вблизи поверхности. Для того, чтобы уменьшить влияние факторов окружающей среды и процесса пробоотбора на гомогенность образца, рекомендуют принимать следующие меры [91]:

- 1) Изготавливать или приобретать образцы с возможно меньшей площадью поверхности: в виде брусков, таблеток; реже – в форме стружки или чешуек.
- 2) Хранить образцы в плотно закрытой таре (банки из полиэтилена или стекла).
- 3) Перед использованием поверхность образцов очищать от оксидного слоя с помощью механических или химических средств. К механическим средствам можно отнести обработку наждачной бумагой, обработку на токарном станке и т.д. К наиболее распространённым химическим средствам обработки поверхности металлов относится выдерживание

в разбавленном растворе азотной (или серной) кислоты, при котором растворяется и удаляется оксидный слой, с последующим ополаскиванием дистиллированной или деионизованной водой. Для более щадящей очистки, в тех случаях, когда потеря металла из-за возможного его растворения в кислоте нежелательна, рекомендуют обработку раствором пероксида водорода или смесью $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ (для удаления примесей кремния) в сочетании с ультразвуковой обработкой [91]. Также удаление оксидного слоя достигается выдерживанием образца в токе сухого водорода. Для избавления от углеродсодержащих примесей, которые особенно хорошо сорбируются из атмосферы на поверхности высокочистого железа, образцы обрабатывают органическими растворителями (этанол, ацетон), затем дистиллированной водой в ультразвуковой ванне, затем нагревают при (420–450) °С в течение (5–10) минут [92,93].

4) Пробу для анализа отбирать не с поверхности, а по возможности из центра образца. Не рекомендуется использовать для анализа поверхности, на которых есть трещины и другие дефекты, поскольку такие места способствуют более быстрому и глубокому окислению металла.

3.2 Оценка однородности чистого вещества по примесному составу

Стандартный способ оценки неопределенности, связанной с однородностью материала, применительно к стандартным образцам состава веществ и материалов описан в руководстве ISO Guide 35:2017 [94] и представляет собой сравнительный анализ дисперсий результатов измерений внутри пробы и между проб. Применительно к прямым методам определения МДОК указанный подход может быть реализован посредством многократных измерений в нескольких растворах различных навесок одной пробы. В этом случае обработка измерительной информации проводится методом однофакторного дисперсионного анализа.

Для оценки неоднородности и аттестованного значения массовая доля каждой обнаруженной примеси проведены от 4 до 10 параллельных измерений ($V=v$; $v=4\dots 10$) в 3-15 пробах разной массы ($T=t$; $t=3\dots 15$), отобранных от материала эталона сравнения. Каждая проба подвергалась подготовке по п. 3.1 для удаления поверхностного слоя.

Измерения содержания примеси проводили в условиях внутрилабораторной прецизионности и рассчитывали следующие параметры:

– среднеарифметическое значение всех результатов по формуле

$$x_i = \sum_{t=1}^T \sum_{v=1}^V x_{itv}, \quad (43)$$

где x_{itv} – v -й результат измерений массовой доля i -й примеси в t -ой пробе,

– средние результаты для каждой пробы по формуле

$$x_{it} = \sum_{v=1}^V x_{itv}, \quad (44)$$

– сумму квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы по формуле

$$SS_{e_i} = \sum_{t=1}^T \sum_{v=1}^V (x_{itv} - x_{it})^2, \quad (45)$$

– сумму квадратов отклонений средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов по формуле

$$SS_{h_i} = V \cdot \sum_{t=1}^T (x_{it} - x_i)^2, \quad (46)$$

– средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы по формуле

$$\overline{SS}_{e_i} = \frac{SS_{e_i}}{V \cdot (T - 1)}, \quad (47)$$

– средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений между пробами по формуле

$$\overline{SS}_{h_i} = \frac{SS_{h_i}}{(V - 1)}, \quad (48)$$

– стандартное отклонение неоднородности по сумме квадратов отклонений от средних значений для каждой пробы по формуле

$$S_{e_i} = \sqrt{\frac{\overline{SS}_{e_i}}{T}} \cdot \sqrt{\frac{2}{V \cdot (T - 1)}}, \quad (49)$$

– при $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) \geq 0; \forall t^5 = const$ стандартное отклонение неоднородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего среднего по формуле

⁵ Количество результатов измерений массовой доли примеси в каждой пробе.

$$S_{h_i} = \sqrt{\frac{\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}}{V}}, \quad (50)$$

– при $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) \geq 0; \forall V_t \neq const$ стандартное отклонение неоднородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего среднего по формуле

$$S_{h_i} = \sqrt{(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) / \left[\sum_{t=1}^T V_t - \sum_{t=1}^T V_t^2 / \left(\sum_{t=1}^T V_t \cdot [T - 1] \right) \right]}, \quad (51)$$

– при $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) < 0$ стандартное отклонение неоднородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего принимается равным 0

$$S_{h_i} = 0. \quad (52)$$

Оценка стандартной неопределенности от неоднородности проведена по формуле

$$u_h = \left(\sum_{i=1}^n x_i / \sum_{i=1}^d x_i \right) \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^d \max(S_{e_i}, S_{h_i})^2}, \quad (53)$$

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

При $d=n$ стандартная неопределённость от неоднородности оценивается по полному примесному составу исходя из максимума между стандартным отклонением результатов измерений между пробами и стандартным отклонением результатов параллельных измерений массовой доли компонента в пробе. Такой подход дает «оценку сверху» в тех случаях, когда $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) < 0$, т.е. экспериментально выделить неоднородность материала на фоне случайного разброса результатов измерений невозможно.

При $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) \gg 0$, стандартное отклонение неоднородности для конкретной примеси является значимым и может быть обосновано принято в качестве источника неопределенности.

Из формулы (29) видно, что модель измерений МДОК косвенным способом предполагает суммирование массовых долей обнаруженных примесей, стандартные неопределенности результатов измерений массовых долей этих примесей необходимо суммировать квадратично для получения суммарной стандартной неопределённости выходной величины (МДОК) согласно [83]. Тогда стандартные неопределенности от неоднородности для обнаруженных примесей так же необходимо суммировать квадратично, а формулу (29) можно записать более развернуто

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{xi}^2 + \sum_{j=1}^r \left(\frac{y_j}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2} + u_h^2, \quad (54)$$

чтобы выделить стандартную неопределённость от неоднородности как отдельный источник.

Кроме этого, предложена модель оценки неоднородности МДОК при $d < n$, которая позволяет значительно сократить временные и материальные затраты при исследовании ЭС. Тогда после предварительной оценки примесного состава можно исключить проведение многократных измерений для оценки неоднородности по отдельным примесям если их суммарное содержание незначимо на фоне остальных обнаруженных примесей. Критерий значимости установлен эмпирически, исходя из общих соображений и экспериментальных данных.

Гипотеза заключалась в том, что есть минимальное достаточное количество примесей суммарная стандартная неопределённость от неоднородности, которых в относительном виде не будет меньше суммарной стандартной неопределённости, рассчитанной при $n=d$. Принимая во внимание устоявшееся «правило незначимости погрешностей» ($1 \div 3$), была проведена оценка u_h при $(\sum_{i=1}^n x_i / \sum_{i=1}^d x_i) \leq 1,5$, т.е. в расчетах были учтены примеси содержание которых составило как минимум $2/3$ от общего содержания примесей. Результаты расчетов для некоторых металлов представлены в таблице 8, где видно, что при выбранном соотношении гипотеза подтверждается.

Таблица 8 – Сравнение неопределенностей от неоднородности, полученных по всем обнаруженным примесям и по ограниченному числу примесей

Элемент	w, %	$d=n$		$d<n$	
		Сумма x_i , %	u_h , %	Сумма x_i , %	u_h , %
V	99,9377	0,0554	0,0016	0,0466	0,0017
Cr	99,9875	0,0040	0,0004	0,0026	0,0006
Mn	99,7686	0,2274	0,0208	0,1930	0,0234
Co	99,9823	0,0154	0,0013	0,0113	0,0017

Таким образом, исходя из критерия значимости вклада этого источника в общий бюджет неопределённости, который заключается в том, что оценку неоднородности необходимо проводить как минимум для тех обнаруженных примесей, сумма массовых долей которых превышает $2/3$ от общей суммы массовых долей всех обнаруженных примесей.

3.3 Результаты исследований эталонов сравнения

При осуществлении экспериментальных работ были задействованы следующие методы измерений:

- «HE» - горячая экстракция (GCHE) – группа методов, основанных на окислительном либо восстановительном плавлении образца с последующим хроматографическим разделением газовой фазы и детектированием на основе инфракрасного детектора или детектора по теплопроводности;
- «МС-ИСП» - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

Кроме того, для полноты характеристики определен круг элементов, которые не могут присутствовать в материале ЭС в достаточном для детектирования количестве. Среди них:

- Благородные газы: Ne, Ar, Kr, Xe, которые практически не взаимодействуют с другими химическими элементами, т.е. могут присутствовать в материале ЭС только в растворенном виде. Из всех благородных газов, которые могут быть задействованы в технологическом процессе, можно выделить только аргон. Однако и его количество должно быть крайне мало.
- Радиоактивные элементы: Tc, Pm, Po, At, Rn, Ra, Ac, Pa, которые не могут находиться в материале ЭС в количестве более $1 \cdot 10^{-7}$ % из-за сравнительно небольшого периода полураспада [1].

Таким образом, при оценке чистоты косвенным способом, было учтено возможное содержание этих элементов в диапазоне от 0 до $1 \cdot 10^{-7}$ % для Ne, Kr, Xe, Tc, Pm, Po, At, Rn, Ra, Ac, Pa и от 0 до $5 \cdot 10^{-7}$ % для аргона в виде теоретических оценок пределов обнаружения этих элементов с равномерным распределением в указанных границах.

3.3.1 Эталон сравнения меди высокой чистоты

Материал ЭС – бескислородная медная катанка марки КМб М0016 по ГОСТ Р 53803-2010 производства Каменск-Уральского завода ОЦМ массой 1 кг. Исходный пруток диаметром 8 мм порезан на куски по ~10 мм.

В материале ЭС меди высокой чистоты проведены измерения массовой доли 91 примеси, что характеризуется 100 % полнотой экспериментальных работ. При этом определена высокая однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 10 и на рисунке 17, где в виде периодической таблицы химических элементов где под обозначением каждого элемента приведены сведения о примененном методе измерений и полученном результате («<» менее предела обнаружения; «NA» - оценка массовой доли

не производилась; «число» - массовая доля, выраженная в [млн⁻¹]). На рисунке 18 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Сведения об обнаруженных примесях в материале ЭС Си высокой чистоты

Элемент	Метод	Результат измерения массовой доли, %	Расширенная неопределенность $U_{(k=2)}$, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2)}$, %
O	HE	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$5,11 \cdot 10^{-4}$	38,7
Ag	МС-ИСП	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	10,1
S	HE	$9,65 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	34,5
C	HE	$7,90 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	37,5
Fe	МС-ИСП	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$7,86 \cdot 10^{-5}$	10,7
N	HE	$6,77 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	41,8
Pb	МС-ИСП	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$	10,0
Se	МС-ИСП	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	25,3
Mg	МС-ИСП	$8,47 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	25,3
Sb	МС-ИСП	$8,13 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	20,0
H	HE	$7,67 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	49,9
As	МС-ИСП	$6,34 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	20,2
Zn	МС-ИСП	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	26,1
Al	МС-ИСП	$3,28 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	48,5
Te	МС-ИСП	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$	20,4
Bi	МС-ИСП	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	20,3
Mo	МС-ИСП	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	21,6

Таблица 10 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС меди высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, %											
	Ag	Fe	Pb	Se	Sb	As	Zn	Al	Te	Bi	Mo	сумма
1	0,00136	0,00104	0,00053	0,00012	0,00008	0,00007	0,00004	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00331
2	0,00135	0,00064	0,00054	0,00013	0,00008	0,00006	0,00005	0,00011	0,00002	0,00001	0,00001	0,00300
3	0,00127	0,00073	0,00055	0,00043	0,00008	0,00006	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00321
4	0,00128	0,00066	0,00054	0,00029	0,00009	0,00006	0,00004	0,00001	0,00002	0,00001	0,00001	0,00300
5	0,00123	0,00064	0,00054	0,00015	0,00008	0,00005	0,00003	0,00001	0,00002	0,00001	0,00001	0,00278
6	0,00140	0,00110	0,00054	0,00012	0,00008	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00340
7	0,00123	0,00076	0,00054	0,00011	0,00008	0,00006	0,00003	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	0,00287
8	0,00136	0,00070	0,00056	0,00017	0,00009	0,00007	0,00007	0,00003	0,00001	0,00001	0,00001	0,00306
9	0,00127	0,00068	0,00053	0,00021	0,00008	0,00006	0,00005	0,00001	0,00002	0,00001	0,00001	0,00292
10	0,00128	0,00067	0,00053	0,00014	0,00008	0,00007	0,00005	0,00003	0,00002	0,00001	-	0,00288
11	0,00122	0,00055	0,00054	0,00017	0,00008	0,00007	0,00005	0,00001	0,00002	0,00001	0,00001	0,00272
12	0,00127	0,00072	0,00053	0,00010	0,00008	0,00006	-	-	0,00002	0,00001	0,00001	0,00279
13	0,00128	0,00070	0,00054	-	0,00008	0,00006	-	-	0,00002	0,00001	0,00001	0,00271
14	0,00130	0,00066	0,00055	-	0,00008	0,00007	-	-	0,00002	0,00001	0,00001	0,00269
15	0,00136	0,00078	0,00054	-	0,00008	0,00006	-	-	0,00002	0,00001	0,00001	0,00285
Среднее, %	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$8,13 \cdot 10^{-5}$	$6,34 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$3,28 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$8,03 \cdot 10^{-6}$	0,00302
S_h	$5,44 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-5}$	$8,66 \cdot 10^{-7}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$7,24 \cdot 10^{-7}$	$2,88 \cdot 10^{-7}$	$9,33 \cdot 10^{-7}$	0,00018
$V \cdot T$	98	140	112	27	121	107	46	23	111	110	69	
U	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$7,86 \cdot 10^{-5}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	0,00040

H			Щелочные Me	Другие Me													He
HE 0,767			Щелоч.зем Me	Полу ME													ICP MS <0,001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne
ICP MS <0,001	ICP MS <0,001		Актиноиды	Галогены								ICP MS <1,421	HE 7,9	HE 6,767	HE 13,233	ICP MS <0,002	THE <0,001
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar
ICP MS <0,885	ICP MS 0,847											ICP MS 0,328	ICP MS <3,529	ICP MS <7,458	HE 9,65	ICP MS <0,003	THE <0,005
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
ICP MS <4,448	ICP MS <3,074	ICP MS <0,03	ICP MS <0,034	ICP MS <0,006	ICP MS <0,173	ICP MS <0,037	ICP MS 7,338	ICP MS <0,008	ICP MS <0,703	основа	ICP MS 0,445	ICP MS <0,012	ICP MS <0,007	ICP MS 0,634	ICP MS 1,821	ICP MS <2	THE <0,001
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
ICP MS <0,011	ICP MS <0,014	ICP MS <0,002	ICP MS <0,007	ICP MS <0,027	ICP MS 0,08	THE <0,001	ICP MS <0,02	ICP MS <0,045	ICP MS <0,02	ICP MS 13,042	ICP MS <0,016	ICP MS <0,007	ICP MS <0,084	ICP MS 0,813	ICP MS 0,165	ICP MS <0,08	THE <0,001
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
ICP MS <0,001	ICP MS <0,067	ICP MS <0,002	ICP MS <0,006	ICP MS <0,006	ICP MS <0,044	ICP MS <0,001	ICP MS <0,005	ICP MS <0,006	ICP MS <0,006	ICP MS <0,055	ICP MS <0,02	ICP MS <0,003	ICP MS 5,388	ICP MS 0,107	THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
ICP MS <0,001	THE <0,001	THE <0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
<	LOD, ppm		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
NA	Not available		ICP MS <0,004	ICP MS <0,004	ICP MS <0,01	THE <0,001	ICP MS <0,01	ICP MS <0,007	ICP MS <0,02	ICP MS <0,002	ICP MS <0,01	ICP MS <0,002	ICP MS <0,008	ICP MS <0,002	ICP MS <0,005	ICP MS <0,002	
5	Measured, ppm		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
			ICP MS <0,01	THE <0,001	ICP MS <0,002	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0,001	← Value, ppm

Рисунок 17 – Сведения о примесном составе материала ЭС Си высокой чистоты

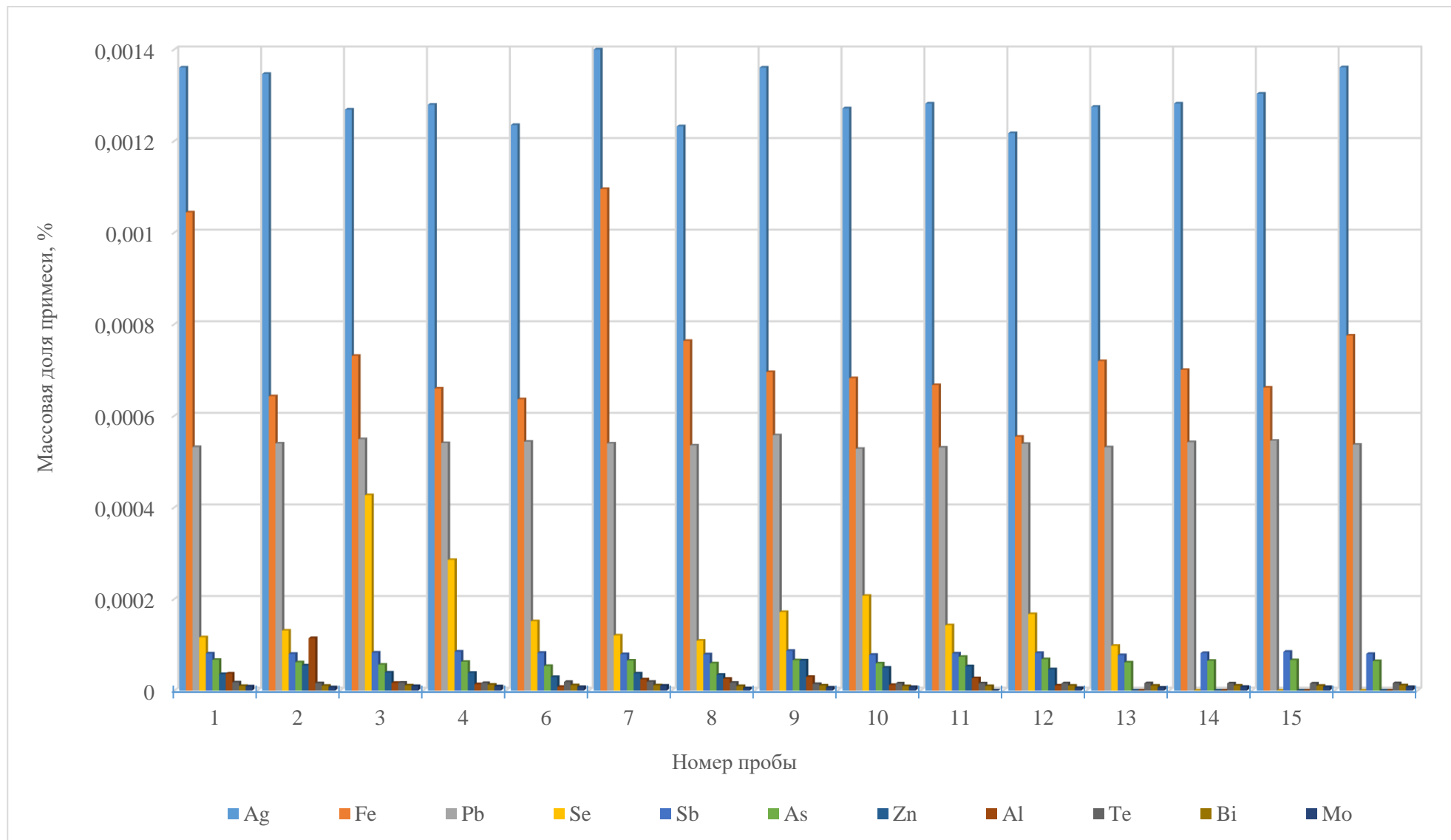


Рисунок 18 – Однородность примесного состава ЭС Си высокой чистоты

Таким образом, в оценке МДОК задействованы следующие данные:

- Количество определяемых элементов – **91**;
- Количество обнаруженных элементов (n) – **17**;
- Количество пределов обнаружения (r) – **74**;
- Сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$) – **0,00693 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,00245 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,00042 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Метрологические характеристики ЭС меди высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U (k = 2, P=0,95), \%$
Массовая доля меди	99,9918	0,0015

3.3.2 Эталон сравнения цинка высокой чистоты

Материал ЭС - цинк производства Sigma Aldrich (lot. 14404 #SZBB0820V) массой 250 г. Материал представляет собой цинковую проволоку диаметром 2,5 мм, порезанную на куски по 4 мм.

В материале ЭС цинка высокой чистоты проведены измерения массовой доли 91 примеси, что характеризуется 100 % полнотой экспериментальных работ. При этом определена высокая однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 12 и на рисунке 19, где в виде периодической таблицы химических элементов где под обозначением каждого элемента приведены сведения о примененном методе измерений и полученном результате («<» менее предела обнаружения; «NA» - оценка массовой доли не производилась; «число» - массовая доля, выраженная в $[\text{млн}^{-1}]$). На рисунке 20 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Таблица 12 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС цинка высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, %											
	Pb	Fe	Cd	Cu	Tl	Ag	Mn	Ni	Sb	Co	Bi	сумма
1	0,00190	0,00194	0,00126	0,00036	0,00029	0,00017	0,00004	0,00003	0,00001	0,00001	$1,26 \cdot 10^{-6}$	0,00600
2	0,00187	0,00174	0,00190	0,00047	0,00028	0,00016	0,00006	0,00003	0,00001	0,00001	$1,45 \cdot 10^{-6}$	0,00652
3	0,00192	0,00174	0,00157	0,00036	0,00028	0,00016	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	$1,22 \cdot 10^{-6}$	0,00611
4	0,00189	0,00174	0,00182	0,00038	0,00029	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,31 \cdot 10^{-6}$	0,00637
5	0,00189	0,00216	0,00145	0,00047	0,00028	0,00020	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,00654
6	0,00188	0,00188	0,00183	0,00051	0,00028	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,28 \cdot 10^{-6}$	0,00664
7	0,00190	0,00219	0,00209	0,00048	0,00029	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,43 \cdot 10^{-6}$	0,00720
8	0,00190	0,00182	0,00184	0,00021	0,00029	0,00017	0,00005	0,00004	0,00001	0,00001	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,00633
9	0,00189	0,00194	0,00182	0,00037	0,00029	0,00016	0,00006	0,00003	0,00001	0,00001	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0,00657
10	0,00192	0,00236	0,00163	0,00053	0,00029	0,00017	0,00005	0,00002	0,00001	0,00001	$1,24 \cdot 10^{-6}$	0,00699
11	0,00187	0,00170	0,00141	0,00039	0,00030	0,00016	0,00006	0,00004	0,00001	0,00001	$1,32 \cdot 10^{-6}$	0,00595
12	0,00187	0,00182	0,00147	0,00046	0,00029	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0,00617
13	0,00192	0,00197	0,00153	0,00024	0,00029	0,00015	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,41 \cdot 10^{-6}$	0,00619
14	0,00190	0,00141	0,00161	0,00054	0,00029	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,22 \cdot 10^{-6}$	0,00601
15	0,00191	0,00205	0,00170	0,00029	0,00028	0,00017	0,00005	0,00004	0,00001	0,00001	$1,21 \cdot 10^{-6}$	0,00650
Среднее, %	0,00190	0,00190	0,00167	0,00043	0,00029	0,00017	0,000049	0,000031	0,000007	0,000007	0,000001	0,00454
S_h	0,000010	0,000192	0,000138	0,000042	0,000005	0,000010	0,000005	0,000004	0,000001	0,000000	$4,76 \cdot 10^{-8}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
$V \cdot T$	120	150	132	96	134	150	150	150	138	124	79	
U	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$6,11 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$	0,00056

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE 4.7			Щелоч.зем Me	Полу ME														ICP MS <0.001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы														Ne
ICP MS <0.003	ICP MS <0.008		Актиноиды	Галогены								B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS <0.5	ICP MS <0.02											ICP MS <0.01	GDMS <0.005	GDMS 0.01	GDMS <0.01	GDMS 0.3	THE <0.001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <0.5	ICP MS <0.5	ICP MS <0.02	ICP MS <0.02	ICP MS <0.03	ICP MS <0.02	ICP MS 0.49	ICP MS 19	ICP MS 0.066	ICP MS 0.31	ICP MS 4.6	основа	ICP MS <0.08	ICP MS <0.03	ICP MS <0.02	ICP MS <0.1	GDMS <0.005	THE <0.001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0.01	ICP MS <0.003	ICP MS <0.002	ICP MS <0.004	ICP MS <0.005	ICP MS <0.01	THE <0.001	ICP MS <0.01	ICP MS <0.004	ICP MS <0.01	ICP MS 1.67	ICP MS 17.1	GDMS <0.005	ICP MS <0.01	ICP MS 0.067	ICP MS <0.08	GDMS <0.005	THE <0.001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0.003	ICP MS <0.02	ICP MS <0.002	ICP MS <0.004	ICP MS <0.002	ICP MS <0.02	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.008	ICP MS <0.01	ICP MS <0.02	ICP MS 2.87	ICP MS 19	ICP MS 0.013	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
ICP MS <0.001	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	THE <0.001	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0.01	THE <0.001	ICP MS <0.002	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0.008	← Value, ppm

Рисунок 19 – Сведения о примесном составе материала ЭС Zn высокой чистоты

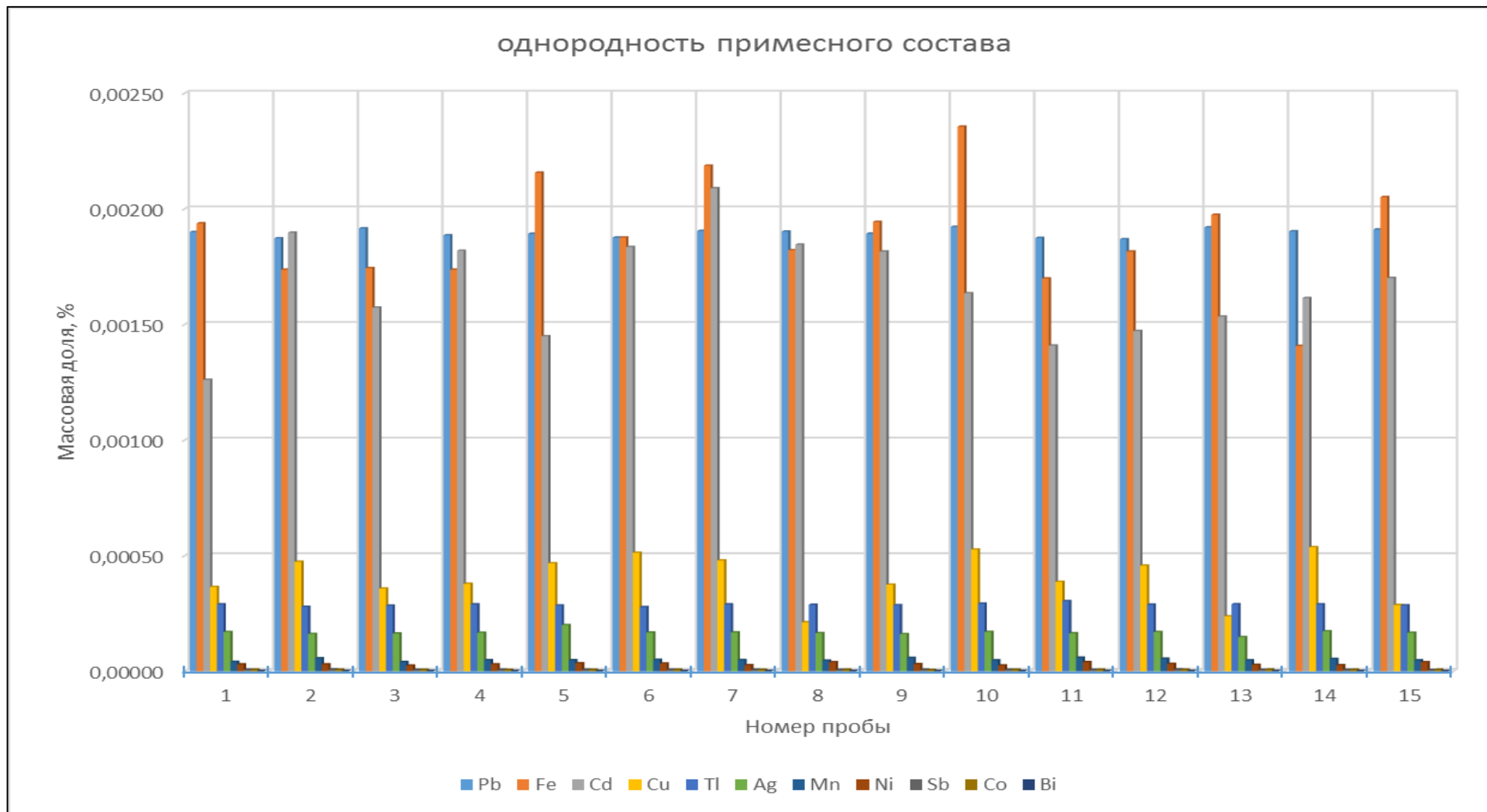


Рисунок 20 – Однородность примесного состава ЭС Zn высокой чистоты

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Сведения об обнаруженных примесях в материале ЭС Zn высокой чистоты

Элемент	Метод*	Результат измерения массовой доли, %	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Fe	МС-ИСП	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	10
Pb	МС-ИСП	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	10
Cd	МС-ИСП	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	11
H	HE	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	17
Cu	МС-ИСП	$4,26 \cdot 10^{-4}$	$6,11 \cdot 10^{-5}$	14
Tl	МС-ИСП	$2,87 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	10
Ag	МС-ИСП	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	10
O	HE	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	27
Mn	МС-ИСП	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	20
Ni	МС-ИСП	$3,11 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	20
Cl	GDMS	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	8
Sb	МС-ИСП	$6,70 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	19
Co	МС-ИСП	$6,60 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	20
Bi	МС-ИСП	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$	19
P	GDMS	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$8,00 \cdot 10^{-8}$	8

Таким образом, в оценке МДЮК задействованы следующие данные:

- Количество определяемых элементов – **91**;
- Количество обнаруженных элементов (n) – **15**;
- Количество пределов обнаружения (r) – **76**;
- Сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$) – **0,00705 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,00172 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,00026 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Метрологические характеристики ЭС цинка высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Массовая доля цинка	99,9921	0,0013

3.3.3 Эталон сравнения железа высокой чистоты

Материал ЭС - железо производства Sigma Aldrich (lot. 267945 # МКВJ4567V) массой 1 кг. Материал представляет собой железо в виде пластинок (чипсов) произвольного размера, толщиной до 5 мм, массой от 0,25 до 2,5 г.

В материале ЭС железа высокой чистоты проведены измерения массовой доли 91 примеси, что характеризуется 100 % полнотой экспериментальных работ. При этом определена достаточная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 16 и на рисунке 21, где в виде периодической таблицы химических элементов где под обозначением каждого элемента приведены сведения о примененном методе измерений и полученном результате («<» менее предела обнаружения; «NA» - оценка массовой доли не производилась; «число» - массовая доля, выраженная в [млн⁻¹]). На рисунке 22 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Сведения об обнаруженных примесях в материале ЭС Fe высокой чистоты

Элемент	Метод*	Результат измерения массовой доли, %	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
O	HE	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	10,2
Zn	ICP MS	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$9,62 \cdot 10^{-4}$	27,7
S	HE	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	34,5
N	HE	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	34,4
Mn	ICP MS	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	16,2
Co	ICP MS	$9,64 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	13,5
Ni	ICP MS	$5,63 \cdot 10^{-4}$	$9,74 \cdot 10^{-5}$	17,3
H	HE	$4,58 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	34,5
Cr	ICP MS	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	31,7
As	ICP MS	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	18,7
Mo	ICP MS	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	20,0
Cu	ICP MS	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	17,2
Ti	ICP MS	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	4,4
Al	ICP MS	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$6,21 \cdot 10^{-6}$	22,5

Таблица 16 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС железа высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, %										
	Zn	Mn	Co	Ni	Cr	Al	Ti	Cu	As	Mo	сумма
1	0,00626	0,00091	0,00129	0,00054	0,00029	0,00002	0,00001	0,00008	0,00026	0,00007	0,00973
2	0,01200	0,00072	0,00132	0,00061	0,00025	0,00004	0,00002	0,00005	0,00029	0,00009	0,01538
3	0,00640	0,00090	0,00150	0,00061	0,00061	0,00001	0,00001	0,00012	0,00031	0,00012	0,01059
4	0,00010	0,00102	0,00032	0,00009	0,00004	0,00001	0,00001	0,00002	0,00018	0,00006	0,00185
5	0,00718	0,00127	0,00118	0,00064	0,00049	0,00005	0,00002	0,00008	0,00016	0,00006	0,01113
6	0,00482	0,00110	0,00093	0,00053	0,00027	0,00002	0,00001	0,00015	0,00015	0,00007	0,00806
7	0,00008	0,00354	0,00131	0,00172	0,00187	0,00003	0,00003	-	0,00085	0,00036	0,00978
8	0,00013	0,00081	0,00027	0,00014	0,00019	0,00003	0,00002	0,00013	0,00020	0,00009	0,00201
9	0,00009	0,00063	0,00094	0,00041	0,00013	0,00003	0,00001	0,00005	0,00028	0,00019	0,00276
10	0,00070	0,00129	0,00019	0,00007	0,00007	0,00002	0,00001	0,00003	0,00011	0,00004	0,00254
11	0,00009	0,00080	0,00086	0,00045	0,00044	0,00003	0,00001	0,00016	0,00041	0,00020	0,00346
12	0,00011	0,00155	0,00104	0,00091	0,00036	0,00003	0,00001	0,00024	0,00028	0,00015	0,00467
Среднее, %	0,003465	0,001172	0,000964	0,000563	0,000388	0,000028	0,000016	0,000107	0,000294	0,000125	0,00712
S_h	0,004333	0,000729	0,000422	0,000435	0,000414	0,000007	0,000002	0,000071	0,000165	0,000080	0,00446
$V \cdot T$	87	88	88	112	51	47	51	82	51	51	
U	0,000962	0,000190	0,000130	0,000097	0,000123	0,000006	0,000002	0,000018	0,000055	0,000025	0,00897

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE 4,58			Щелоч.зем Me	Полу ME														ICP MS <0,001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0,003	ICP MS <0,01		Актиноиды	Галогены								ICP MS <0,2	HE <10	HE 30,8	HE 219,7	ICP MS <0,001	THE <0,001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS <2	ICP MS <0,1											ICP MS 0,276	ICP MS <5	ICP MS <5	HE 31	ICP MS <0,001	THE <0,001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <1	ICP MS <2,5	ICP MS <0,02	ICP MS 0,5	ICP MS <0,2	ICP MS 3,88	ICP MS 11,718	основа	ICP MS 9,637	ICP MS 5,628	ICP MS 1,071	ICP MS 34,651	ICP MS <0,1	ICP MS <0,03	ICP MS 2,944	ICP MS <0,1	ICP MS <10	THE <0,001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0,01	ICP MS <0,003	ICP MS <0,002	ICP MS <0,004	ICP MS <0,005	ICP MS 1,246	THE <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,004	ICP MS <0,01	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,05	ICP MS <5	THE <0,001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0,003	ICP MS <0,1	ICP MS <0,002	ICP MS <0,004	ICP MS <0,002	ICP MS <1	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,02	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
ICP MS <0,001	THE <0,001	THE <0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	THE <0,001	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0,01	THE <0,001	ICP MS <0,002	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0,01	← Value, ppm

Рисунок 21 – Сведения о примесном составе материала ЭС Fe высокой чистоты

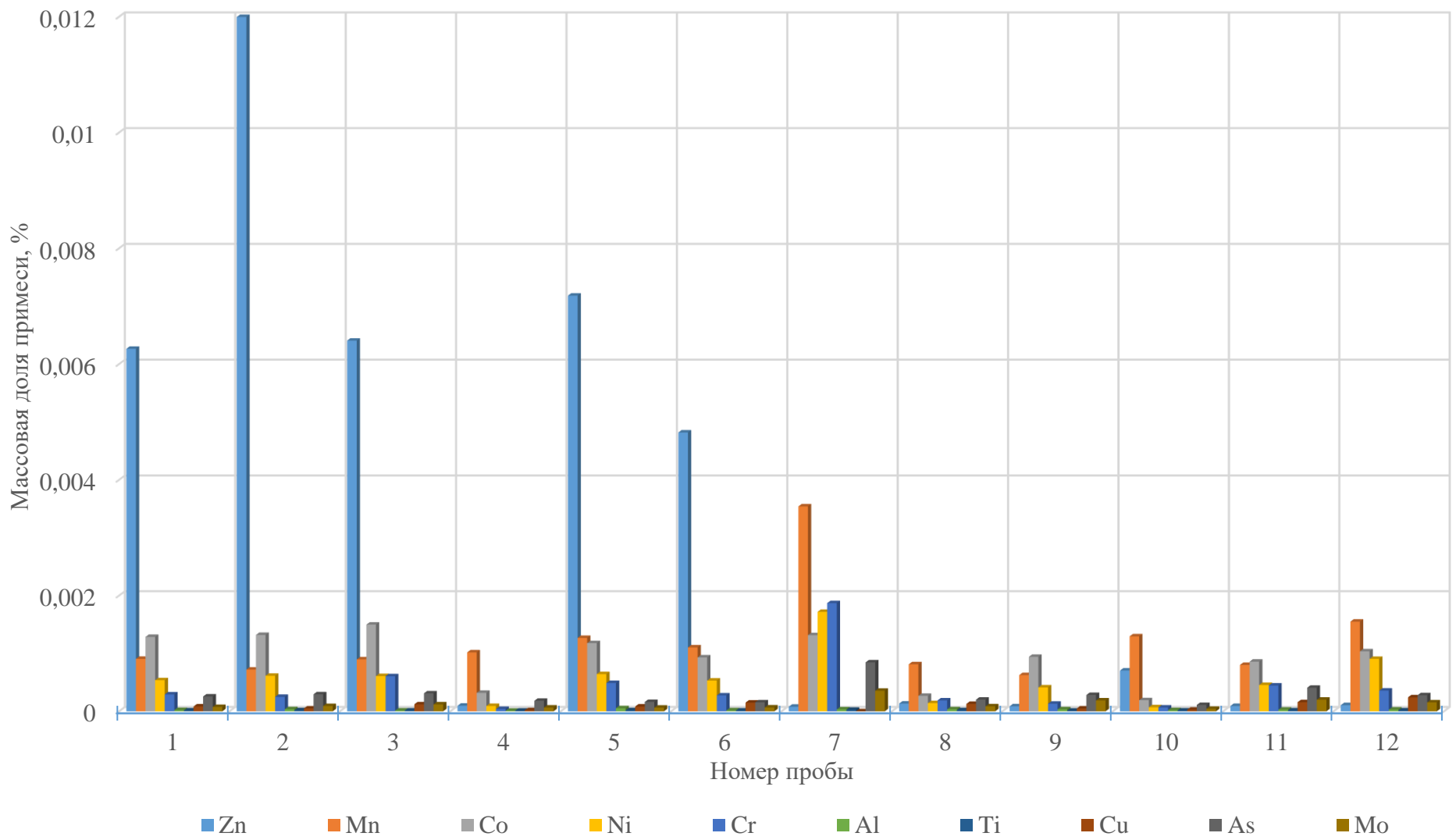


Рисунок 22 – Однородность примесного состава ЭС Fe высокой чистоты

Таким образом, в оценке МДОК задействованы следующие данные:

- Количество определяемых элементов – **91**;
- Количество обнаруженных элементов (n) – **14**;
- Количество пределов обнаружения (r) – **77**;
- Сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$) – **0,0358 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,0043 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,0045 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Метрологические характеристики ЭС железа высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U(k=2, P=0,95)$, %
Массовая доля железа	99,9636	0,0094

3.3.4 Эталон сравнения хрома высокой чистоты

Материал ЭС - хром металлический электролитический марки ECR99,2 по ГОСТ 5905-2004 производства АО «НЗХС» массой 1 кг. Материал представляет собой хром в виде пластинок (чешуек) произвольного размера толщиной до 0,5 мм.

В материале ЭС хрома высокой чистоты проведены измерения массовой доли 91 примеси, что характеризуется 100 % полнотой экспериментальных работ. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблицах 18-20 и на рисунке 23, где в виде периодической таблицы химических элементов где под обозначением каждого элемента приведены сведения о примененном методе измерений и полученном результате («<» менее предела обнаружения; «NA» - оценка массовой доли не производилась; «число» - массовая доля, выраженная в [млн⁻¹]). На рисунке 24 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным примесям.

Таблица 18 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС хрома высокой чистоты (часть 1)

№ пробы	Массовая доля элемента, %									
	Na	Fe	Ga	Ti	Zn	As	Ni	Zr	Ag	V
1	0,00057	0,00090	0,00058	0,00024	0,00018	0,000095	0,000111	0,000091	-	0,000059
2	0,00124	0,00070	0,00083	0,00030	0,00027	0,000107	0,000079	0,000068	-	0,000067
3	0,00139	0,00061	0,00067	0,00034	0,00013	0,000080	0,000089	0,000090	-	0,000086
4	0,00159	0,00110	0,00057	0,00029	0,00030	0,000092	0,000115	0,000079	0,000083	0,000025
5	0,00103	0,00068	0,00078	0,00035	0,00012	0,000111	0,000053	0,000073	0,000106	-
6	0,00057	0,00078	0,00081	0,00033	0,00024	0,000086	0,000095	0,000071	0,000109	0,000126
7	0,00066	0,00080	0,00071	0,00031	0,00012	0,000107	0,000112	0,000075	0,000077	0,000071
8	0,00114	0,00105	0,00094	0,00024	0,00015	0,000071	0,000119	0,000090	0,000049	0,000104
9	0,00067	0,00098	0,00075	0,00028	0,00029	0,000142	0,000128	0,000077	0,000056	0,000053
10	0,00113	0,00108	0,00070	0,00039	0,00015	0,000106	0,000091	0,000097	0,000061	0,000096
Среднее, %	0,00100	0,00087	0,00073	0,00031	0,00020	0,000100	0,000099	0,000081	0,000077	0,000076
S_h	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$7,06 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$7,66 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$
$V \cdot T$	84	100	96	96	87	98	95	99	67	75
U	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$	$5,06 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$9,46 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$

Таблица 19 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС хрома высокой чистоты (часть 2)

№ пробы	Массовая доля элемента, %									
	Al	Cu	Mg	Sn	Nb	Mo	Sc	Ta	Mn	Ge
1	0,000093	0,000061	0,000049	0,000045	0,000035	0,000023	0,000022	0,000023	0,000019	0,000016
2	0,000077	0,000044	-	0,000049	0,000015	0,000027	0,000023	0,000022	0,000012	0,000013
3	0,000069	0,000067	0,000055	0,000038	-	0,000027	0,000018	0,000017	0,000020	0,000011
4	0,000079	0,000057	0,000055	0,000038	-	0,000027	0,000024	0,000021	0,000011	0,000022
5	0,000064	0,000059	0,000058	0,000042	0,000046	0,000027	0,000024	0,000022	0,000018	0,000016
6	0,000084	0,000049	0,000047	0,000045	-	0,000028	0,000020	0,000021	0,000013	0,000017
7	0,000062	0,000057	0,000045	0,000046	0,000012	0,000027	0,000030	0,000016	0,000020	0,000015
8	0,000066	0,000063	0,000045	0,000042	0,000058	0,000025	0,000028	0,000015	0,000015	0,000014
9	0,000063	0,000069	0,000061	0,000039	0,000031	0,000027	0,000022	0,000013	0,000018	0,000024
10	0,000069	0,000052	0,000080	0,000048	0,000072	0,000019	0,000027	0,000017	0,000015	0,000016
Среднее, %	0,000073	0,000058	0,000055	0,000043	0,000038	0,000026	0,000024	0,000019	0,000016	0,000016
S_h	$3,85 \cdot 10^{-6}$	$5,89 \cdot 10^{-6}$	$6,35 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$2,19 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$
$V \cdot T$	80	97	65	95	58	87	91	89	97	97
U	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$7,35 \cdot 10^{-6}$	$8,78 \cdot 10^{-6}$	$5,87 \cdot 10^{-6}$	$7,59 \cdot 10^{-6}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$3,24 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$

Таблица 20 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС хрома высокой чистоты (часть 3)

№ пробы	Массовая доля элемента, %									
	Pb	W	Sb	Ba	Co	Y	Re	In	Te	сумма
1	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	0,00328
2	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$7,72 \cdot 10^{-6}$	$5,69 \cdot 10^{-6}$	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$3,01 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	0,00399
3	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$7,39 \cdot 10^{-6}$	$6,02 \cdot 10^{-6}$	$5,72 \cdot 10^{-6}$	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$3,44 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	0,00386
4	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$7,55 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$4,16 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	0,00465
5	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$7,12 \cdot 10^{-6}$	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	0,00375
6	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$9,26 \cdot 10^{-6}$	$5,18 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$2,71 \cdot 10^{-6}$	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	0,00360
7	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$9,44 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$5,51 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$	0,00341
8	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$9,20 \cdot 10^{-6}$	$9,73 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$7,08 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	0,00438
9	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$9,28 \cdot 10^{-6}$	$9,72 \cdot 10^{-6}$	$7,86 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	0,00384
10	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$9,21 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	0,00437
Среднее, %	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$9,36 \cdot 10^{-6}$	$8,46 \cdot 10^{-6}$	$4,08 \cdot 10^{-6}$	$2,92 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	0,00396
S_h	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$8,63 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$	$9,37 \cdot 10^{-8}$	0,00040
$V \cdot T$	92	98	98	89	85	85	93	88	68	
U	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$7,62 \cdot 10^{-7}$	$6,96 \cdot 10^{-7}$	$5,98 \cdot 10^{-7}$	$5,13 \cdot 10^{-7}$	0,00081

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE <10			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0.001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0.02	ICP MS <0.01		Актиноиды	Галогены								ICP MS <0.3	THE <30	HE <10	HE <10	ICP MS <0.001	THE <0.001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS 9.976	ICP MS 0.552											ICP MS 0.725	ICP MS <40	ICP MS <50	ICP MS <10	ICP MS <0.001	THE <0.001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <5	ICP MS <3	ICP MS 0.239	ICP MS 3.082	ICP MS 0.763	<основа	ICP MS 0.162	ICP MS 8.698	ICP MS 0.041	ICP MS 0.992	ICP MS 0.578	ICP MS 1.951	ICP MS 7.331	ICP MS 0.164	ICP MS 0.995	ICP MS <0.01	ICP MS <1	THE <0.001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0.01	ICP MS <0.003	ICP MS 0.029	ICP MS 0.811	ICP MS 0.385	ICP MS 0.257	THE <0.001	ICP MS <0.001	ICP MS <0.004	ICP MS <0.01	ICP MS 0.773	ICP MS <0.01	ICP MS 0.02	ICP MS 0.433	ICP MS 0.094	ICP MS 0.017	ICP MS <1	THE <0.001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0.005	ICP MS 0.085	ICP MS <0.002	ICP MS <0.004	ICP MS 0.188	ICP MS 0.107	ICP MS 0.025	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.001	ICP MS <0.01	ICP MS <0.02	ICP MS <0.01	ICP MS 0.133	ICP MS <0.01	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	THE <0.001	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0.01	THE <0.001	ICP MS <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0.01	← Value, ppm

Рисунок 23 – Сведения о примесном составе материала ЭС Сг высокой чистоты

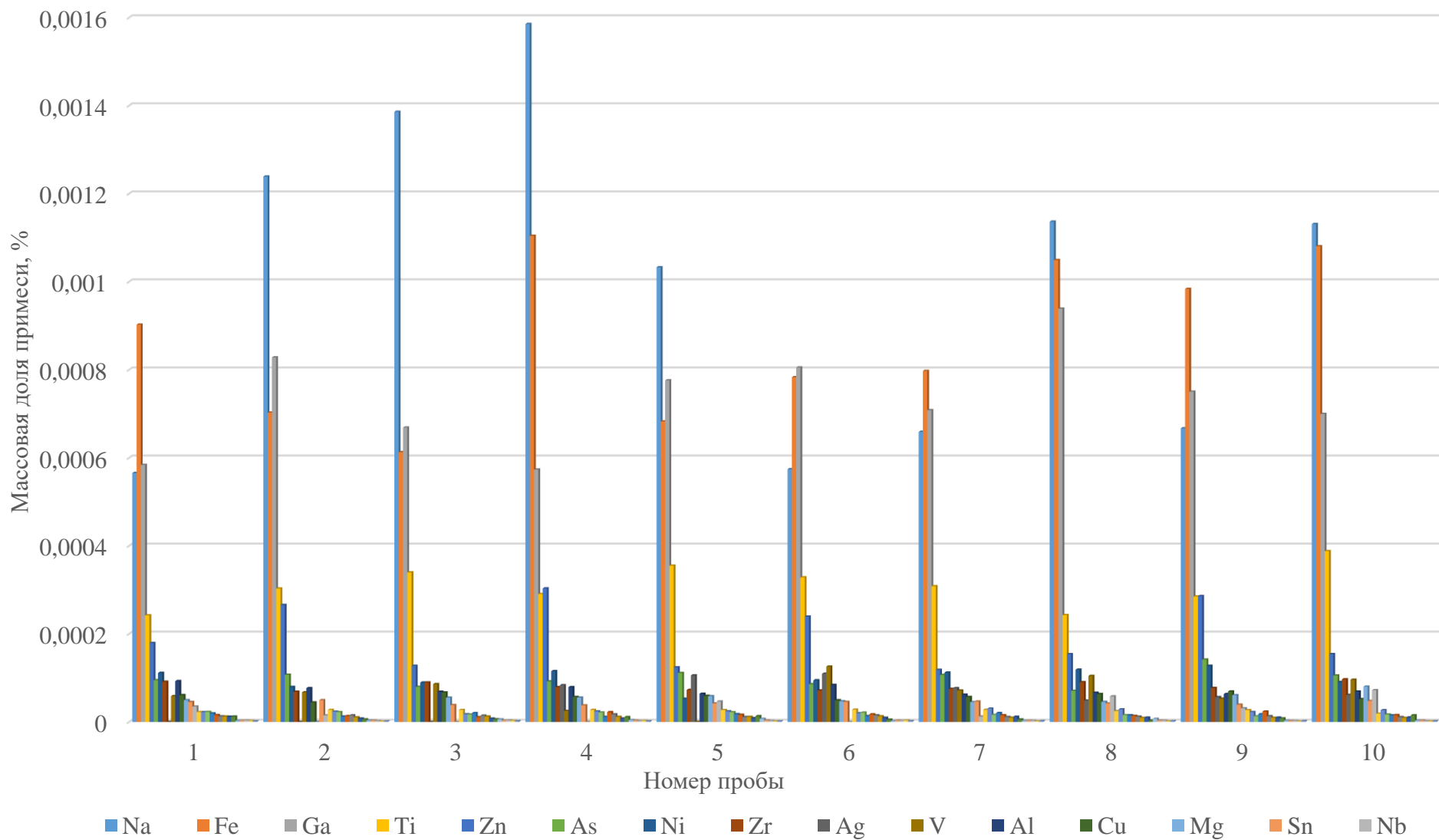


Рисунок 24 – Однородность примесного состава ЭС Cr высокой чистоты

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Сведения об обнаруженных примесях в материале ЭС Сг высокой чистоты

Элемент	Метод*	Результат измерения массовой доли, %	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Na	МС-ИСП	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	11,7
Fe	МС-ИСП	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	7,2
Ga	МС-ИСП	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	6,9
Ti	МС-ИСП	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	8,6
Zn	МС-ИСП	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	11,8
As	МС-ИСП	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	11,3
Ni	МС-ИСП	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	11,6
Zr	МС-ИСП	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	11,7
Ag	МС-ИСП	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	13,6
V	МС-ИСП	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	14,4
Al	МС-ИСП	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	14,1
Cu	МС-ИСП	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	12,7
Mg	МС-ИСП	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	15,9
Sn	МС-ИСП	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	13,5
Nb	МС-ИСП	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	19,7
Mo	МС-ИСП	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	15,0
Sc	МС-ИСП	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	15,8
Ta	МС-ИСП	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	17,3
Ge	МС-ИСП	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	17,6
Mn	МС-ИСП	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	17,1
Pb	МС-ИСП	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	18,1
W	МС-ИСП	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	19,0
Sb	МС-ИСП	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	20,1
Ba	МС-ИСП	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	22,3
Co	МС-ИСП	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	25,6
Y	МС-ИСП	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	26,3
Re	МС-ИСП	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	27,8
In	МС-ИСП	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	29,9
Te	МС-ИСП	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	30,2

Таким образом, в оценке МДОК задействованы следующие данные:

- Количество определяемых элементов – **91**;
- Количество обнаруженных элементов (n) – **29**;
- Количество пределов обнаружения (r) – **62**;
- Сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$) – **0,00396 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,01705 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,00081 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Метрологические характеристики ЭС хрома высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U (k = 2, P=0,95), \%$
Массовая доля хрома	99,9875	0,0076

3.3.5 Эталон сравнения марганца высокой чистоты

Материал ЭС - марганец производства Alfa Aesar (36215 Manganese granules lot № U01A055) массой 0,1 кг. Материал представляет собой гранулы металлического марганца произвольного размера.

В материале ЭС марганца высокой чистоты проведены измерения массовой доли 91 примеси, что характеризуется 100 % полнотой экспериментальных работ. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 23 и на рисунке 25, где в виде периодической таблицы химических элементов где под обозначением каждого элемента приведены сведения о примененном методе измерений и полученном результате («<» менее предела обнаружения; «NA» - оценка массовой доли не производилась; «число» - массовая доля, выраженная в [млн⁻¹]). На рисунке 26 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным примесям.

Таблица 23 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС марганца высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, млн ⁻¹																		
	O	Mg	Na	Mo	Cu	Pb	Zn	Fe	B	Cr	Si	Al	As	Sn	Sb	Ti	U	Co	сумма
1	2018	122	28,06	18,09	17,84	6,59	11,01	8,75	3,36	3,26	3,42	2,14	2,34	1,36	1,63	1,13	0,24	0,33	2250
2	2241	113	27,55	20,42	14,03	7,46	10,70	4,29	3,36	5,31	3,08	2,73	2,08	1,66	1,80	1,28	0,22	0,15	2460
3	2071	182	30,50	15,81	10,40	19,82	8,96	4,82	3,75	3,13	2,85	1,75	2,06	2,09	2,17	0,78	0,23	0,14	2362
4	1631	141	62,89	16,20	19,16	21,17	9,26	8,32	4,73	3,35	3,32	2,60	2,29	2,07	1,90	1,30	0,27	0,14	1931
5	1877	128	69,48	18,78	18,02	6,74	10,17	7,69	5,42	3,12	2,92	1,82	2,23	1,78	1,67	1,00	0,27	0,28	2156
6	1664	116	69,16	20,52	12,92	7,47	10,73	4,74	2,97	3,36	2,90	2,26	2,38	1,84	1,75	1,02	0,20	0,12	1924
7	2010	184	65,11	15,59	10,87	20,63	9,40	6,44	3,09	2,25	3,29	1,38	1,38	2,96	2,49	0,70	0,18	0,14	2340
8	1927	141	47,83	17,87	15,27	13,83	10,04	6,64	3,68	3,39	3,06	2,16	2,15	1,96	1,93	1,06	0,23	0,19	2199
Среднее, млн ⁻¹	1929,73	140,88	50,07	17,91	14,81	12,97	10,03	6,46	3,80	3,40	3,11	2,11	2,11	1,96	1,92	1,03	0,23	0,19	2203
<i>S_h</i>	205,10	27,70	20,22	1,86	3,61	7,24	0,64	1,79	0,91	0,84	0,19	0,47	0,31	0,44	0,27	0,22	0,02	0,07	208,1
<i>V·T</i>	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
<i>U</i>	43,42	5,99	4,35	0,58	0,82	1,55	0,32	0,42	0,23	0,22	0,13	0,12	0,11	0,15	0,09	0,07	0,02	0,02	418,6

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE 4			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0,001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0,05	ICP MS <0,05		Актиноиды	Галогены								ICP MS 3,8	THE <10	HE 66,7	HE 1929,7	ICP MS <0,1	THE <0,001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS 50,07	ICP MS 140,88											ICP MS 2,11	ICP MS 3,11	ICP MS <50	ICP MS <1	ICP MS <1	THE <0,001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <10	ICP MS <5	ICP MS <0,05	ICP MS 1,03	ICP MS <0,05	ICP MS 3,4	основа	ICP MS 6,46	ICP MS 0,186	ICP MS 0,218	ICP MS 14,81	ICP MS 10,03	ICP MS <0,05	ICP MS <0,05	ICP MS 2,11	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	THE <0,001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0,001	ICP MS <0,05	ICP MS <0,1	ICP MS <0,05	ICP MS <0,05	ICP MS 17,91	THE <0,001	ICP MS <0,05	ICP MS <0,1	ICP MS <0,05	ICP MS <0,1	ICP MS <0,05	ICP MS <0,01	ICP MS 1,96	ICP MS 1,92	ICP MS <0,1	ICP MS <2	THE <0,001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0,05	ICP MS <0,05	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,05	ICP MS <0,5	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,05	ICP MS <0,05	ICP MS <0,1	ICP MS <0,01	ICP MS 12,97	ICP MS <0,05	THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	THE <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0,01	THE <0,001	ICP MS 0,231	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0,05	← Value, ppm

Рисунок 25 – Сведения о примесном составе материала ЭС Mn высокой чистоты

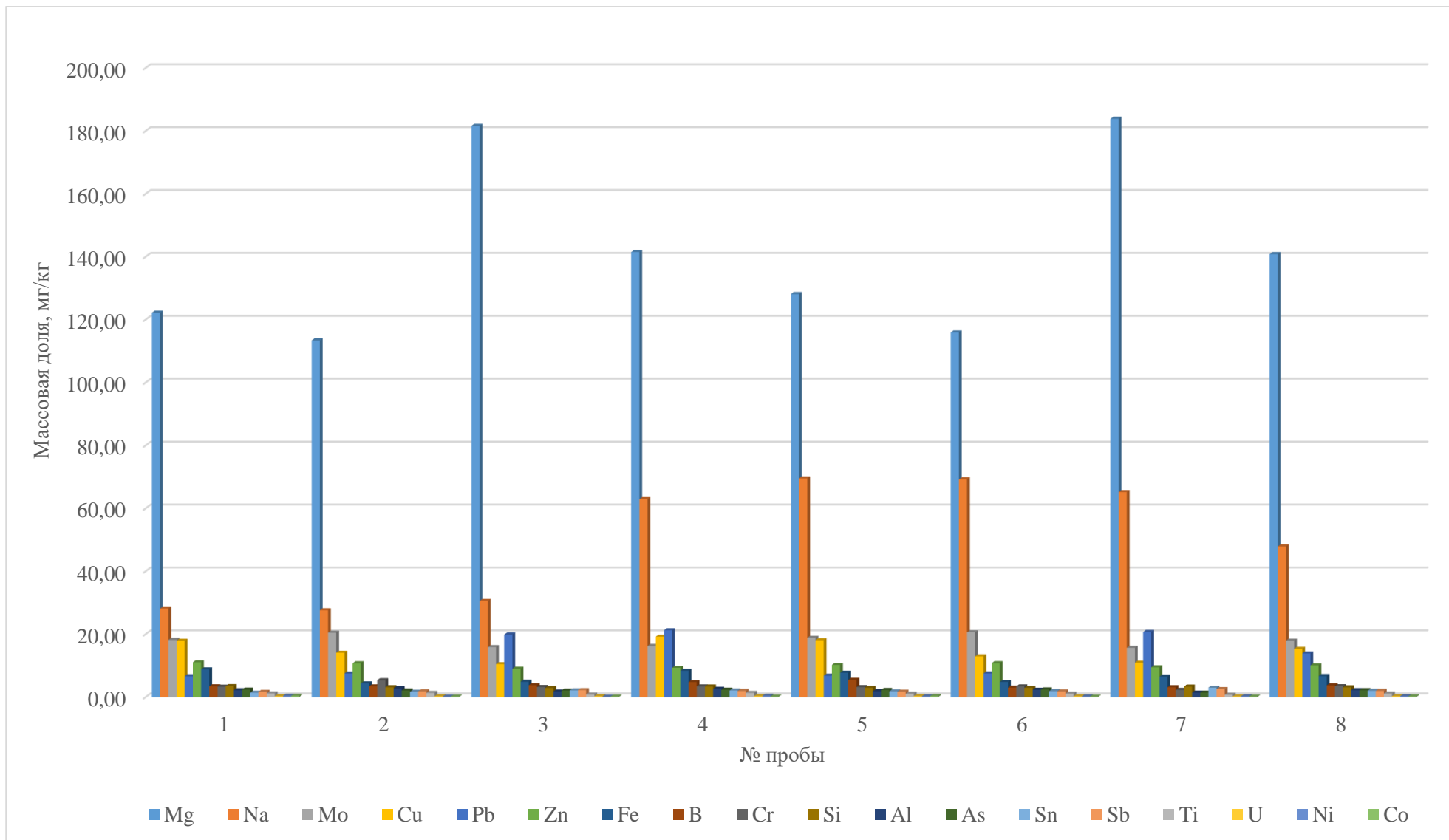


Рисунок 26 – Однородность примесного состава ЭС Мп высокой чистоты

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Сведения об обнаруженных примесях в материале ЭС Мп высокой чистоты

Элемент	Результат измерения массовой доли, мг/кг	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
O	1930	43	2,3
Mg	140,9	6,0	4,2
N	66,7	6,7	10,0
Na	50,1	4,3	8,7
Mo	17,91	0,58	3,2
Cu	14,81	0,82	5,6
Pb	12,97	1,55	11,9
Zn	10,03	0,32	3,2
Fe	6,46	0,42	6,4
H	4,0	0,4	10,0
B	3,80	0,23	5,9
Cr	3,40	0,22	6,4
Si	3,11	0,13	4,0
As	2,11	0,11	5,3
Al	2,11	0,12	5,9
Sn	1,96	0,15	7,7
Sb	1,92	0,09	4,7
Ti	1,03	0,07	6,6
U	0,231	0,017	7,1
Ni	0,218	0,026	11,8
Co	0,186	0,021	11,2

Таким образом, в оценке МДОК задействованы следующие данные:

- Количество определяемых элементов – **91**;
- Количество обнаруженных элементов (n) – **21**;
- Количество пределов обнаружения (r) – **70**;
- Сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$) – **0,2274 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,0081 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,0208 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Метрологические характеристики ЭС марганца высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Массовая доля марганца	99,77	0,04

3.3.6 Эталон сравнения кобальта высокой чистоты

Материал ЭС - кобальт производства Alfa Aesar (J16Z052 Cobalt pieces, #10454) массой 0,1 кг. Материал представляет собой слиток металлического кобальта.

В материале ЭС кобальта высокой чистоты проведены измерения массовой доли 91 примеси, что характеризуется 100 % полнотой экспериментальных работ. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 27 и на рисунке 27, где в виде периодической таблицы химических элементов где под обозначением каждого элемента приведены сведения о примененном методе измерений и полученном результате («<<» менее предела обнаружения; «NA» - оценка массовой доли не производилась; «число» - массовая доля, выраженная в [млн⁻¹]). На рисунке 28 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Сведения об обнаруженных примесях в материале ЭС Со высокой чистоты

Элемент	Результат измерения массовой доли, мг/кг	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
O	50,6	12,1	23,8
As	40,2	1,4	3,4
Ni	22,6	0,9	4,2
Si	20,9	1,1	5,1
P	5,02	0,16	3,3
Cu	5,02	0,16	3,3
Ca	4,05	0,65	16,1
Fe	1,96	0,08	4,2
Mg	1,46	0,26	18,1
Pb	0,84	0,06	7,4
Al	0,42	0,03	7,7
Zn	0,34	0,05	14,2
B	0,33	0,02	4,7

Таблица 27 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС кобальта высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, млн ⁻¹													
	O	As	Ni	Si	P	Cu	Ca	Fe	Mg	Pb	Al	Zn	B	сумма
1	64,06	46,96	22,45	19,58	4,21	4,21	5,91	1,75	0,70	1,05	0,30	0,22	0,27	171,69
2	40,15	39,99	26,74	16,34	5,25	5,25	6,14	2,15	2,58	0,54	0,48	0,25	0,37	146,22
3	43,58	36,10	22,86	22,69	5,52	5,52	2,73	2,24	0,64	0,85	0,35	0,30	0,34	143,72
4	54,71	37,82	18,52	25,06	5,08	5,08	1,42	1,68	1,90	0,94	0,55	0,59	0,36	153,67
Среднее, млн ⁻¹	50,62	40,22	22,64	20,92	5,02	5,02	4,05	1,96	1,46	0,84	0,42	0,34	0,33	153,83
<i>S_h</i>	10,90	4,76	3,36	3,78	0,56	0,56	2,34	0,28	0,95	0,22	0,11	0,17	0,04	13,20
<i>V·T</i>	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	-
<i>U</i>	3,05	1,36	0,94	1,06	0,16	0,16	0,65	0,08	0,26	0,06	0,03	0,05	0,02	26,65

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE <5			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0,001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0,1	ICP MS <0,1		Актиноиды	Галогены								ICP MS 0,33	THE <10	HE <5	HE 50,6	ICP MS <0,1	THE <0,001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS <0,5	ICP MS 1,46											ICP MS 0,42	ICP MS 20,92	ICP MS 5,02	ICP MS <5	ICP MS <5	THE <0,001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <0,5	ICP MS 4,05	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	ICP MS 1,96	основа	ICP MS 22,64	ICP MS 5,02	ICP MS 0,34	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS 40,2	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	THE <0,001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	THE <0,001	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <5	THE <0,001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS 0,84	ICP MS <0,1	THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	THE <0,001	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0,1	THE <0,001	ICP MS <0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0,1	← Value, ppm

Рисунок 27 – Сведения о примесном составе материала ЭС Со высокой чистоты

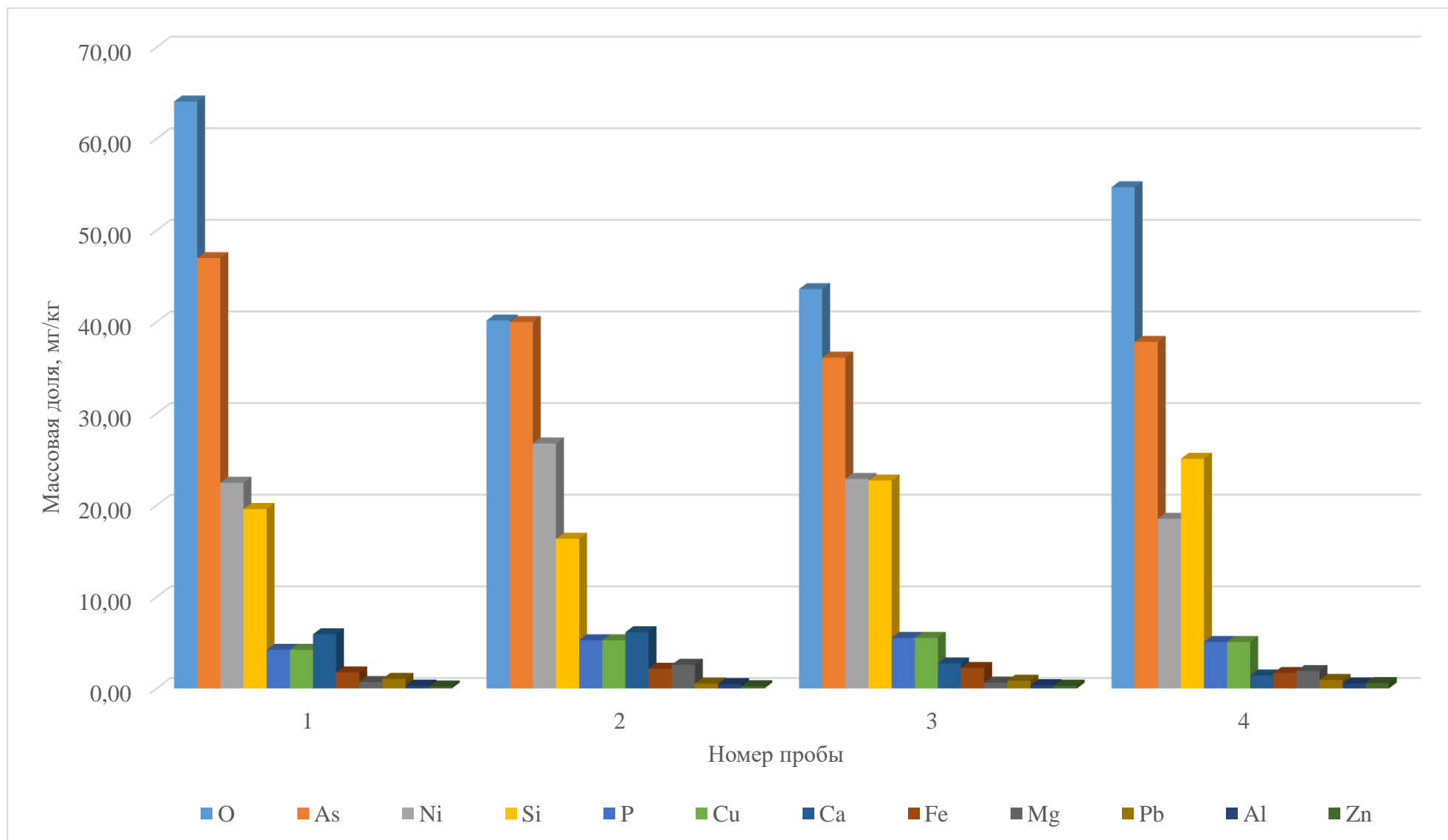


Рисунок 28 – Однородность примесного состава ЭС Со высокой чистоты

Таким образом, в оценке МДОК задействованы следующие данные:

- Количество определяемых элементов – **91**;
- Количество обнаруженных элементов (n) – **13**;
- Количество пределов обнаружения (r) – **78**;
- Сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$) – **0,01538 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,00468 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,00132 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Метрологические характеристики ЭС кобальта высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U(k=2, P=0,95)$, %
Массовая доля кобальта	99,9823	0,0033

3.3.7 Эталон сравнения никеля высокой чистоты

Материал ЭС - никель производства ООО Магнетрон (навески из никеля марки Н0 по ГОСТ 849-2008, 99,99, партия № 15) массой 0,2 кг. Материал представляет собой пластинки металлического никеля.

В материале ЭС никеля высокой чистоты проведены измерения массовой доли 91 примеси, что характеризуется 100 % полнотой экспериментальных работ. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 29 и на рисунке 29, где в виде периодической таблицы химических элементов где под обозначением каждого элемента приведены сведения о примененном методе измерений и полученном результате («<» менее предела обнаружения; «NA» - оценка массовой доли не производилась; «число» - массовая доля, выраженная в [млн⁻¹]). На рисунке 30 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Таблица 29 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС никеля высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, млн ⁻¹											
	C	Co	Fe	Al	Cu	Mg	Mn	P	S	Si	Zn	сумма
1	40,8	43,14	19,91	12,28	10,13	9,85	9,74	9,24	9,49	10,04	0,74	175,37
2	49,5	53,83	20,99	10,26	9,57	5,86	7,14	6,13	9,00	8,10	0,27	180,69
3	59,2	50,89	18,98	13,84	9,96	13,79	9,87	9,77	9,60	9,37	0,53	205,79
4	50,7	52,03	19,55	12,31	10,58	10,19	13,03	12,73	9,43	9,16	0,47	200,20
Среднее, млн ⁻¹	50,1	49,97	19,86	12,18	10,06	9,92	9,94	9,47	9,38	9,17	0,50	190,51
<i>S_h</i>	7,51	4,64	0,82	1,46	0,40	3,24	2,40	2,70	0,23	0,80	0,20	10,25
<i>V·T</i>	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-
<i>U</i>	3,49	3,49	1,76	1,23	1,06	1,05	1,06	1,02	1,01	0,99	0,12	21,35

H			Щелочные Me	Другие Me														He
THE <5			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0.001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
THE <0.001	ICP MS <0.001		Актиноиды	Галогены								THE <0.02	THE 50.06	THE <5	THE <50	THE <0.01	THE <0.001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
THE <0.05	ICP MS 9.92											ICP MS 12.18	ICP MS 9.17	ICP MS 9.47	ICP MS 9.38	THE <0.1	THE <0.001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
THE <0.05	ICP MS <0.001	THE <0.01	THE <0.03	THE <0.02	THE <0.001	ICP MS 9.94	ICP MS 19.86	ICP MS 49.97	основа	ICP MS 10.06	ICP MS 0.5	THE <0.1	THE <0.01	THE <0.01	THE <0.1	THE <0.1	THE <0.001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
THE <0.01	ICP MS <0.001	THE <0.001	ICP MS <0.001	THE <0.003	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.005	THE <0.002	THE <0.005	THE <0.001	ICP MS <0.001	THE <0.002	THE <0.001	THE <0.1	THE <0.02	THE <0.1	THE <0.001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
THE <0.001	ICP MS <0.001	THE <0.001	THE <0.002	THE <0.002	ICP MS <0.001	THE <0.002	THE <0.002	ICP MS <0.001	ICP MS <0.001	THE <0.003	THE <0.005	THE <0.01	ICP MS <0.001	THE <0.01	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		THE <0.001	THE <0.001	THE <0.003	THE <0.001	THE <0.003	THE <0.002	THE <0.005	THE <0.001	THE <0.003	THE <0.001	THE <0.003	THE <0.001	THE <0.002	THE <0.001		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			THE <0.003	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0.001	← Value, ppm

Рисунок 29 – Сведения о примесном составе материала ЭС Ni высокой чистоты

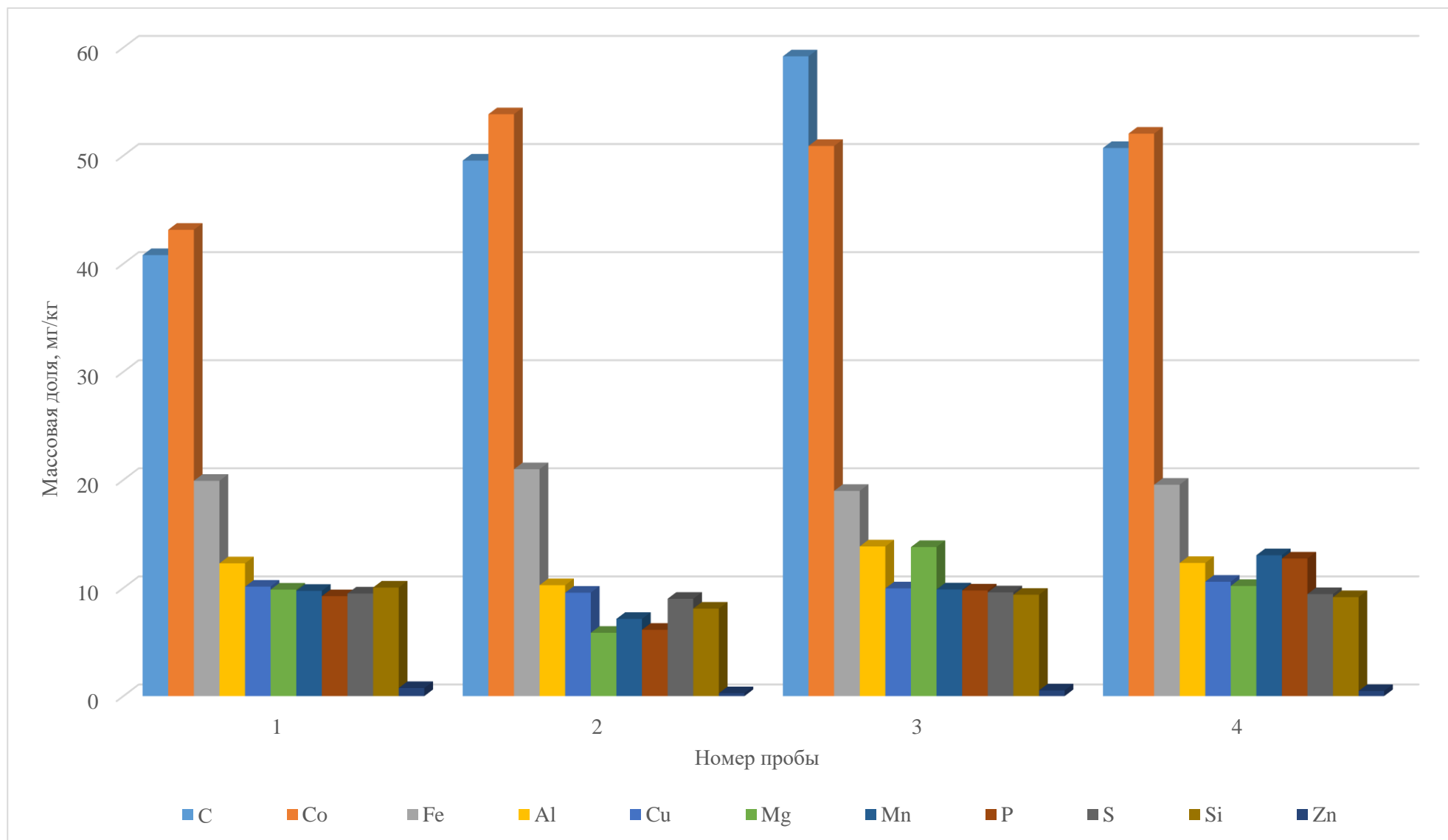


Рисунок 30 – Однородность примесного состава ЭС Ni высокой чистоты

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Сведения об обнаруженных примесях в материале ЭС Ni высокой чистоты

Элемент	Результат измерения массовой доли, мг/кг	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
C	50,1	3,5	7,0
Co	50,0	3,5	7,0
Fe	19,9	1,8	8,9
Al	12,2	1,2	10,1
Cu	10,1	1,1	10,6
Mg	9,9	1,1	10,6
Mn	9,9	1,1	10,6
P	9,5	1,0	10,8
S	9,4	1,0	10,8
Si	9,2	1,0	10,8
Zn	0,50	0,12	23,1

Таким образом, в оценке МДОК задействованы следующие данные:

- Количество определяемых элементов – **91**;
- Количество обнаруженных элементов (n) – **11**;
- Количество пределов обнаружения (r) – **80**;
- Сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$) – **0,01905 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,00609 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,00103 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Метрологические характеристики ЭС никеля высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Массовая доля никеля	99,9779	0,0055

3.3.8 Эталон сравнения кадмия высокой чистоты

Материал ЭС - кадмий производства ОАО Гиредмет (Кадмий КД-ВЧ-1 куски; проба № K0007; протокол 17060.11; 99,9997 %) массой 0,1 кг. Материал представляет собой куски металлического кадмия.

В материале ЭС кадмия высокой чистоты проведены измерения массовой доли 91 примеси, что характеризуется 100 % полнотой экспериментальных работ. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 29 и на рисунке 29, где в виде периодической таблицы химических элементов где под обозначением каждого элемента приведены сведения о примененном методе измерений и полученном результате («<» менее предела обнаружения; «NA» - оценка массовой доли не производилась; «число» - массовая доля, выраженная в [млн⁻¹]). На рисунке 30 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 30.

Таблица 32 – Сведения об обнаруженных примесях в материале ЭС Cd высокой чистоты

Элемент	Результат измерения массовой доли, мг/кг	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Ca	0,20	0,06	29,3
Fe	0,10	0,04	34,9
Sr	0,050	0,021	42,0
Cr	0,040	0,018	44,5
Cu	0,030	0,014	48,0
Al	0,010	0,006	59,4
Zn	0,010	0,006	63,9

Таблица 33 – Сводные данные о примесном составе материала ЭС кадмия высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, млн ⁻¹							
	Ca	Fe	Sr	Cr	Cu	Al	Zn	сумма
1	0,22	0,050	0,050	0,0416	0,0309	0,0102	0,0094	0,41
2	0,22	0,096	0,020	0,0425	0,0304	0,0083	0,0096	0,42
3	0,23	0,140	0,093	0,0350	0,0294	0,0097	0,0100	0,54
4	0,18	0,175	0,031	0,0432	0,0297	0,0115	0,0099	0,48
5	0,15	0,052	0,061	0,0392	0,0304	0,0099	0,0104	0,35
Среднее, млн ⁻¹	0,20	0,103	0,051	0,0403	0,0302	0,0099	0,0098	0,44
<i>S_h</i>	0,03	0,054	0,028	0,0027	0,0010	0,0006	0,0004	0,07
<i>V·T</i>	25	25	25	25	25	25	25	-
<i>U</i>	0,058	0,036	0,021	0,018	0,014	0,006	0,006	0,16

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE <10			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0.001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0.001	ICP MS <0.001		Актиноиды	Галогены								ICP MS <0.001	HE <10	HE <10	HE <30	ICP MS <0.001	THE <0.001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS <0.03	ICP MS <0.004											ICP MS 0.01	ICP MS <0.03	ICP MS <0.5	HE <5	ICP MS <0.5	THE <0.001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <0.04	ICP MS 0.2	ICP MS <0.003	ICP MS <0.004	ICP MS <0.004	ICP MS 0.04	ICP MS <0.05	ICP MS 0.1	ICP MS <0.03	ICP MS <0.01	ICP MS 0.03	ICP MS 0.01	ICP MS <0.007	ICP MS <0.01	ICP MS <0.006	ICP MS <0.007	ICP MS <0.007	THE <0.001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0.007	ICP MS 0.05	ICP MS <0.007	ICP MS <0.01	ICP MS <2.5	ICP MS <0.03	THE <0.001	ICP MS <0.01	ICP MS <0.009	ICP MS <0.01	ICP MS <0.01	основа	ICP MS <0.01	ICP MS <0.03	ICP MS <0.01	ICP MS <0.03	ICP MS <0.01	THE <0.001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0.01	ICP MS <0.01	ICP MS <0.01	ICP MS <0.07	ICP MS <2.5	ICP MS <0.1	ICP MS <0.06	ICP MS <0.06	ICP MS <0.04	ICP MS <0.1	ICP MS <0.03	THE <1	ICP MS <0.09	ICP MS <0.04	ICP MS <0.04	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0.01	ICP MS <0.01	ICP MS <0.04	THE <0.001	ICP MS <0.04	ICP MS <0.03	ICP MS <0.06	ICP MS <0.01	ICP MS <0.06	ICP MS <0.01	ICP MS <0.04	ICP MS <0.03	ICP MS <0.04	ICP MS <0.03		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0.03	THE <0.001	ICP MS <0.03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0.001	← Value, ppm

Рисунок 31 – Сведения о примесном составе материала ЭС Cd высокой чистоты

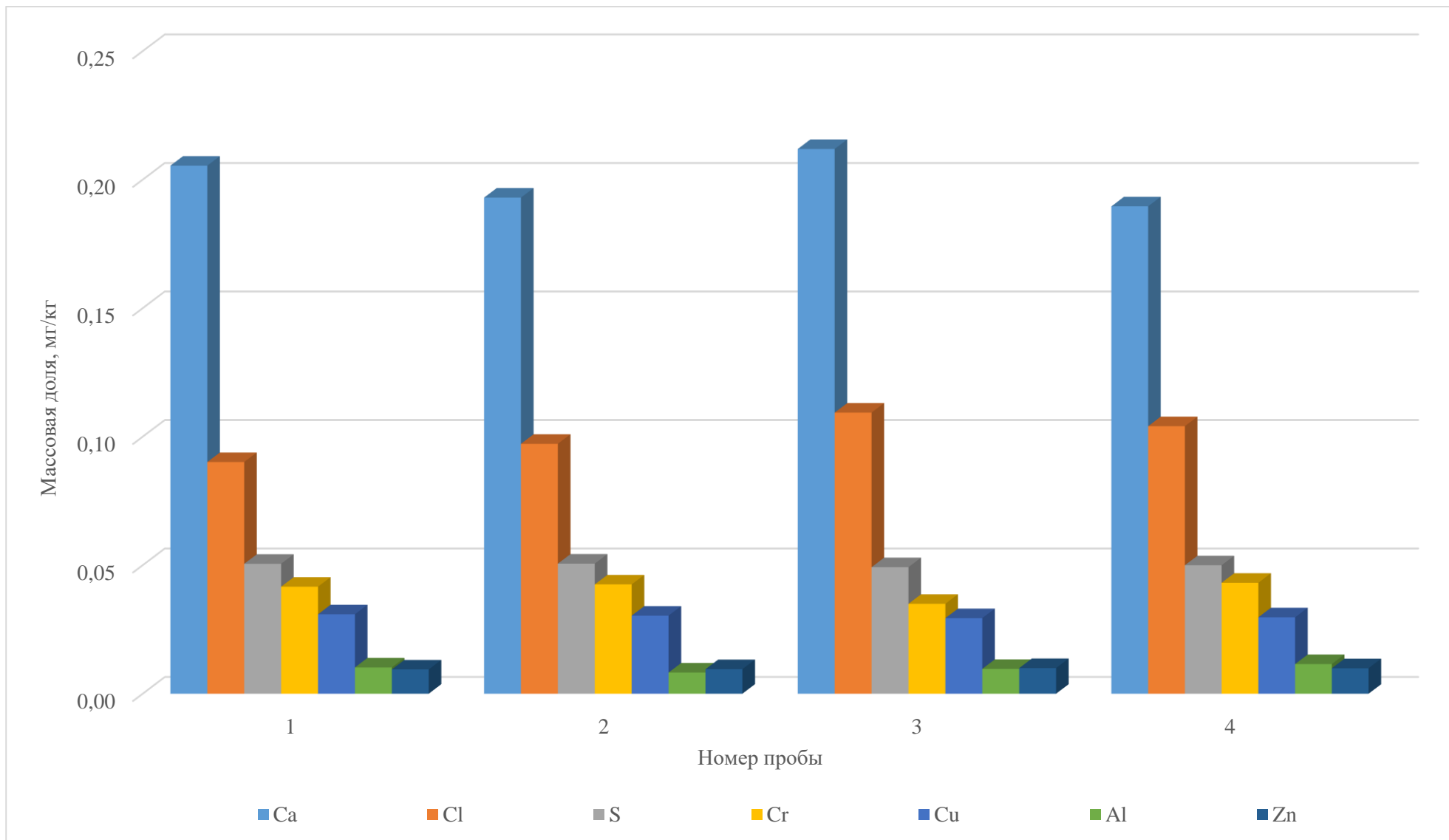


Рисунок 32 – Однородность примесного состава ЭС Cd высокой чистоты

Таким образом, в оценке МДОК задействованы следующие данные:

- Количество определяемых элементов – **91**;
- Количество обнаруженных элементов (n) – **7**;
- Количество пределов обнаружения (r) – **84**;
- Сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$) – **0,000044 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,007357 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,000010 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 34.

Таблица 34 – Метрологические характеристики ЭС кадмия высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U(k=2, P=0,95)$, %
Массовая доля кадмия	99,9963	0,0035

3.3.9 Сводные результаты исследований эталонов сравнения

Обобщенные результаты исследований по разработке эталонов сравнения представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Характеристики разработанных эталонов сравнения

Элемент	w, %	Сумма x_i , %	Сумма y_j , %	u_h , %	$U(k=2, P=0,95)$, %
V	99,9377	0,0554	0,0138	0,0016	0,0084
Cr	99,9875	0,0040	0,0171	0,0004	0,0074
Mn	99,7686	0,2274	0,0081	0,0208	0,0422
Fe	99,9636	0,0358	0,0013	0,0045	0,0094
Co	99,9823	0,0154	0,0047	0,0013	0,0033
Ni	99,9779	0,0191	0,0061	0,0010	0,0055
Cu	99,9919	0,0068	0,0025	0,0002	0,0016
Zn	99,9921	0,0070	0,0017	0,0003	0,0013
Cd	99,9956	0,0001	0,0087	0,0001	0,0053

Сведения о разработанных эталонах сравнения занесены в электронную базу данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ» [12], где им присвоены регистрационные номера в зависимости от категории чистого вещества в соответствии с классификацией МБМВ [95]. Также в этой базе данных есть ссылки на паспорта зарегистрированных ЭС.

Из представленных эталонов сравнения только для Mn расширенная неопределенность превышает 0,01 %, что обусловлено как раз его чистотой. Зависимость расширенной

неопределенности МДОК от чистоты металла (рисунок 33) имеет явную корреляцию и показывает, что для достижения целевой неопределённости 0,01 % МДОК должна быть более 99,9 %.

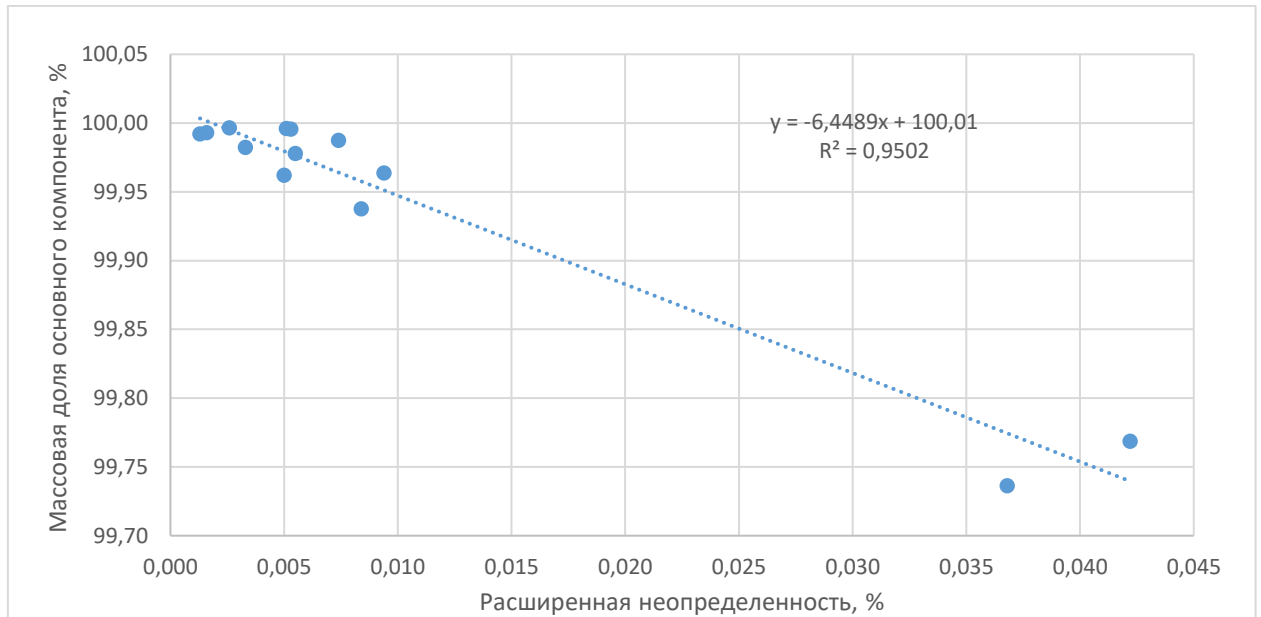


Рисунок 33 – Зависимость расширенной неопределенности ($k=2$, $P=0,95$) от МДОК

На практике вещества такой чистоты не всегда целесообразно применять для хранения и передачи единицы массовой доли. В этом примере для Mn ($99,77 \pm 0,04$) % основной примесью является кислород $\sim 0,2$ %, который не мешает при гравиметрическом приготовлении раствора, если процедура очистки поверхности хорошо стандартизована и каждый раз воспроизводится одинаково. Тогда можно предположить, что при переводе в раствор не будут накапливаться металлические примеси, которые могут негативно сказаться при передаче единицы от раствора эталона сравнения стандартному образцу посредством атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

Выводы по главе 3

Разработан документ МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах», в котором сформулированы принципы исследований эталонов сравнения, исходя из целевой неопределенности, и основные критерии выбора и подготовки чистых веществ для использования в различных метрологических работах. Таким образом, унифицированы подходы по оценке массовой доли основного компонента и связанной с ней расширенной неопределенности для эталонов сравнения.

Разработано «Положение о Базе данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ», в котором установлены общие требования к эталонам сравнения, к их разработке, назначению и применению.

Описан алгоритм расчета неопределенности от неоднородности массовой доли основного компонента по результатам измерений примесей, который заключается в том, что на первом этапе проводится оценка неопределенности от неоднородности не менее $2/3$ от суммарной массовой доли обнаруженных примесей в соответствии с ISO Guide 35, на втором этапе оценивается неопределенность от неоднородности для суммы индивидуальных исследованных обнаруженных примесей, а на третьем этапе вычисляется неопределенность для массовой доли основного компонента с учетом массовой доли исследуемых обнаруженных примесей к сумме массовых долей обнаруженных и необнаруженных примесей.

Разработаны 9 эталонов сравнения в виде чистых металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) с аттестованной массовой долей основного компонента по схеме «100 % минус сумма примесей» с расширенной неопределенностью ($k=2$, $P=0,95$) не хуже 0,01 % (за исключением Mn высокой чистоты).

4 Разработка стандартных образцов растворов элементов

4.1 Метод характеристики

Специалисты NIST в 2001 г разработали методику компаративных измерений сигналов от таких растворов с использованием внутреннего стандарта [23,24]. Эту методику они предложили использовать при сертификации CRM растворов химических элементов. Основной прослеживаемости при этом выступают стандартные образцы SRM NIST серии 3100 [96], которые представляют собой кислотные растворы химических элементов с номинальной массовой долей 10000 мг л^{-1} с относительной расширенной неопределенностью (0,1-0,3) %. Аттестованное значение SRM NIST серии 3100 само по себе получено как среднее взвешенное результатов гравиметрического приготовления раствора из высокочистого соединения с установленным содержанием основного компонента и результатов анализа методом АЭС-ИСП с калибровкой по четырем независимо приготовленным «первичным стандартам» (в оригинале: *four primary standards*) из высокочистого соединения с установленным содержанием основного компонента [97].

На этой основе для реализации схемы обеспечения прослеживаемости, предложенной в п. 1.4 рисунок 7, выбран метод характеристики разработанных стандартных образцов путем сравнения раствора стандартного образца с раствором эталона сравнения с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Для это необходимо на первом этапе оценить метрологические характеристики растворов эталонов сравнения, на втором этапе провести анализ уравнения измерений, а на третьем этапе – оценить метрологические характеристики стандартных образцов.

4.1.1 Оценка метрологических характеристик растворов эталонов сравнения

Метрологические характеристики растворов ЭС оценены по экспериментально расчетной процедуре. Перед приготовлением растворов проведена очистка поверхности навесок ЭС в тех же кислотах, в которых в последующем проведено растворение. Все кислоты предварительно подвергали дополнительной очистке методом суббойлерной дистилляции (Berghof Products + Instruments GmbH, distillacid BSB-939-IR).

Навески ЭС после очистки промывались деионизованной водой и сушились сначала в токе аргона, а затем в атмосфере аргона в эксикаторе. Затем навески взвешивали на весах первого специального класса точности (Mettler-Toledo AG, XP205) и фиксировали массу с точностью до 4 знака в дробной части. Растворение навесок проводили в смеси кислот (смесь зависит от ЭС) в фторопластовых автоклавах при нагревании не более чем до

80 °С. Раствор количественно переносили в предварительно затаренную полипропиленовую колбу и доводили до определенной массы (5-10) % раствором азотной кислоты. Раствор перемешивали и взвешивали на весах первого специального класса точности (A&D Company Ltd., GX-1000) и фиксировали массу с точностью до 3 знака в дробной части. Аналогичным образом готовили холостой раствор (бланк).

Для оценки поправки на выталкивающую силу воздуха во время взвешиваний проводили измерения атмосферного давления (MKS Instruments, Baratron 690A13TRA), температуры и относительной влажности воздуха (CENTER Technology Corp., CENTER 313). Плотность материала эталона сравнения либо принимали равной справочной величине со стандартной неопределенностью 500 кг/м³, либо определяли пикнометрически (Thermo Fisher Scientific S.p.A., Pycnomatic ATC). Плотность раствора определяли либо пикнометрически, либо с помощью автоматического плотномера (Термекс, ВИП-2МР).

Уравнение измерений массовой доли компонента в растворе эталона сравнения

$$w_1 = K_{stab} \cdot K_{homo} \cdot K_{evap} \cdot \left(w_{blank} + \frac{m_n \cdot w \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} - 1 \right)}{m_r \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_n} - 1 \right)} \right), \quad (55)$$

где K_{stab} , K_{homo} , K_{evap} – коэффициенты, связанные с временной стабильностью, с однородностью и с возможным испарением раствора эталона сравнения в процессе приготовления соответственно (в расчетах принимаются равными 1, а их неопределенности устанавливаются экспериментально);

w_{blank} – массовая доля компонента в бланке (определяется методом МС-ИСП), %;

m_n – масса навески эталона сравнения, г;

m_r – масса раствора эталона сравнения, г;

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

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

Типичный бюджет неопределенности массовой доли компонента в растворе эталона сравнения представлен в таблице 36.

Таблица 36 – Бюджет неопределенности массовой доли компонента в растворе эталона сравнения меди высокой чистоты

Источник		Значение	u	Единица величины	c	$u \cdot c$	$u \cdot c, \%$
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в исходном материале	w	999,940	0,060	%	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	12,7
Масса навески	m_n	1,0019	0,0002	г	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	42,1
Масса раствора	m_r	1000,901	0,002	г	$-1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,3

Источник		Значение	<i>u</i>	Единица величины	<i>c</i>	<i>u·c</i>	<i>u·c, %</i>
Описание	Обозначение						
Плотность воздуха	ρ_a	1,1336	0,0079	кг/м ³	$-8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	1,5
Плотность исходного материала	ρ_n	8920	500	кг/м ³	$-1,4 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	1,5
Плотность раствора	ρ_r	1017	5	кг/м ³	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	1,2
Массовая доля компонента в бланке	w_0	0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	10,5
Возможная неоднородность раствора	K_{homo}	1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,1
Стабильность раствора	K_{stab}	1	$3,3 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$3,3 \cdot 10^{-5}$	7,0
Возможное испарение раствора	K_{evap}	1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	‰	1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	21,1
Массовая доля в растворе	w_1	0,99995		‰			
Суммарная стандартная неопределенность	$u_c(w_1)$	0,00024		‰			
Расширенная неопределенность ($k=2, P=0,95$)	$U(w_1)$	0,00048		‰			

4.1.2 Уточнение модели компаративных измерений

Уравнение измерений в [24] основано на точном соответствии сравниваемых растворов. Его можно записать в виде

$$w_2 \cdot \frac{m_{Sample.2}}{m_{IntSt.2}} \cdot \frac{I_{IntSt.2}}{I_{Analyte.2}} = w_1 \cdot \frac{m_{Sample.1}}{m_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.1}}{I_{Analyte.1}}, \quad (56)$$

где w_2 – массовая доля компонента в материале стандартного образца, ‰;
 $m_{Sample.1}$ – масса раствора эталона сравнения, г;
 $m_{Sample.2}$ – масса раствора стандартного образца, г;
 $m_{IntSt.1}$ – масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, г;
 $m_{IntSt.2}$ – масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца, г;
 $I_{Analyte.1}, I_{Analyte.2}$ – интенсивности эмиссии компонента в растворе эталона сравнения и стандартного образца соответственно, мВ·нм;
 $I_{IntSt.1}$ – интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, мВ·нм;
 $I_{IntSt.2}$ – интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, мВ·нм.

Равенство справедливо как раз при точном соответствии сравниваемых растворов. Однако на практике такого добиться практически невозможно [98]. Процедура измерений предполагает, что изначально сравниваемые растворы идентичны в плане матрицы и содержания анализируемого компонента (аналита). Для измерений одинаковые аликвоты этих растворов (по четыре аликвоты каждого) смешиваются с одинаковым количеством раствора внутреннего стандарта и разбавляются до определённой массы.

Во-первых, материал СО может быть не таким чистым как ЭС, и, следовательно, необходимо учитывать относительную вариацию массовой доли аналита в растворе СО как минимум на $\pm 0,1$ %. Во-вторых, необходимо учитывать, что соотношение аналита и внутреннего стандарта при разбавлении могут отличаться на ± 1 % относительно друг друга. И последнее – разбавление тоже может отличаться на ± 1 %.

Чтобы учесть эти влияния и уравновесить тождество (56), введен корректирующий коэффициент, а само уравнение теперь можно записать в виде

$$w_2 = w_1 \cdot \frac{m_{Sample.1}}{m_{Sample.2}} \cdot \frac{m_{IntSt.2}}{m_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{Analyte.2}}{I_{Analyte.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.1}}{I_{IntSt.2}} \cdot K. \quad (57)$$

или если выразить K , то

$$K = \frac{w_2}{w_1} \cdot \frac{m_{Sample.2}}{m_{Sample.1}} \cdot \frac{m_{IntSt.1}}{m_{IntSt.2}} \cdot \frac{I_{Analyte.1}}{I_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.2}}{I_{Analyte.2}} + \varepsilon. \quad (58)$$

В идеальном случае, когда первые три отношения в уравнении (58) равны 1, четвертое и пятое будут стремиться к 1 со стандартным отклонением, близким к инструментальному шуму. Ошибка ε при этом будет стремиться к 0 с тем же самым стандартным отклонением. Из этого следует, что ошибка может быть значимой, если превышает стандартное отклонение в три раза по 3σ -критерию. Однако провести «идеальный» эксперимент технически невозможно, и поэтому в качестве выходной величины факторного эксперимента принято отклонение от 1 отношения массовых долей сравниваемых растворов. При этом в качестве предела, при котором можно считать, что отклонения в параметрах проведения измерений находятся в допусках, выбрана величина относительной стандартной неопределенности массовой доли аналита в растворе эталона сравнения.

$$\left| \frac{w_1}{w_2} - 1 \right| \leq 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{u_c(w_1)}{w_1}}. \quad (59)$$

Исходя из того, что варьирование первого и второго отношения в тождестве (58) это, по сути, одно и то же, для эксперимента были использованы гомогенные растворы эталонов сравнения. Каждый раствор был разделен на две части, первая была использована с параметрами w_1 , вторая с параметрами w_2 , как раствор стандартного образца с неизвестным значением массовой доли аналита, так чтобы априори $w_1/w_2 = 1$. Тогда, варьируя входные параметры (массы растворов с внутренним стандартом), можно оценить насколько могут отличаться растворы, чтобы неравенство (59) оставалось верным.

Для измерений было приготовлено 5 растворов w_2 с параметрами, близкими к оптимальными и 5 растворов w_1 :

– первый с параметрами, близкими к оптимальным;

- второй с массой аналита, большей на 20 % от оптимальной;
- третий с массой аналита, меньшей на 20 % от оптимальной;
- четвертый с массой внутреннего стандарта больше на 20 % от оптимальной;
- пятый с массой внутреннего стандарта меньше на 20 % от оптимальной.

Из исследуемых стандартных образцов эксперимент со стандартным образцом раствора цинка проявил наиболее высокую чувствительность к отклонениям параметров эксперимента от оптимальных значений. Поэтому результаты факторного эксперимента приняты и для остальных в качестве «оценки сверху». Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 37.

Таблица 37 – Результаты факторного эксперимента для определения допустимых отклонений параметров приготовления растворов аналита и внутреннего стандарта при проведении компаративных измерений

Источник		Значение				
Описание	Обозначение					
Массовая доля цинка в растворе эталона сравнения	w_1	999,95	999,95	999,95	999,95	999,95
Масса раствора эталона сравнения	$m_{Sample.1}$	2,5017	2,9984	2,0004	2,4984	2,5004
Масса раствора стандартного образца	$m_{Sample.2}$	2,5012	2,5003	2,4983	2,5005	2,5012
Масса внутреннего стандарта (Sc) в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt.1}$	19,9981	19,9989	20,0004	24,0002	15,9989
Масса внутреннего стандарта (Sc) в растворе стандартного образца	$m_{IntSt.2}$	20,0002	20,0005	19,9988	20,0007	20,0003
Интенсивность Zn (202,548 нм) в растворе эталона сравнения	$I_{Analyte.1}$	1 000 405	1 201 585	842 638	1 009 382	1 060 707
Интенсивность эмиссии Zn (202,548 нм) в растворе стандартного образца	$I_{Analyte.2}$	1 000 054	1 000 091	1 040 449	1 001 111	1 069 284
Интенсивность эмиссии Sc (361,383 нм) в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.1}$	1 000 071	999 988	1 070 151	1 279 926	822 670
Интенсивность эмиссии Sc (361,383 нм) в растворе стандартного образца	$I_{IntSt.2}$	999 922	999 969	1 056 030	1 058 822	1 034 063
Результат измерений массовой доли цинка в растворе стандартного образца	w_2	1000,05	998,17	1001,76	998,23	1002,22

Из этой таблицы видно, что увеличение массы как аналита, так и внутреннего стандарта приводит к заниженным результатам измерений, в то время как уменьшение этих масс приводит к завышенным результатам.

На основании этих данных эмпирически установлено, что при соблюдении условий приготовления растворов, таким образом, чтобы относительные интенсивности ($I_{IntSt}/I_{Analyte}$) сравниваемых растворов не отличались более чем на 5 %, корректирующий

коэффициент можно принять равным 1, а его стандартная неопределенность будет зависеть от соотношения относительных интенсивностей сравниваемых растворов

$$u_c(K) = \left| \frac{I_{Analyte.1}}{I_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.2}}{I_{Analyte.2}} - 1 \right| \cdot 0.015. \quad (60)$$

4.2 Оценка стабильности стандартных образцов

Ввиду того, что разработанные стандартные образцы предполагается применять для изготовления мультиэлементных растворов, накопление сторонних примесей из упаковки СО должно быть минимальным. По этой причине выбрана упаковка не в виде запаянных стеклянных ампул, а из относительно инертного материала – полиэтилена высокого давления (HDPE).

В предположении того, что массовая доля аналита должна возрастать с течением времени из-за равномерной транспирации растворителя из тары, эксперимент по оценке стабильности был построен таким образом, что часть образцов хранилась в условиях искусственного старения, а другая в нормальных условиях. Использовались растворы V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Cd в фоне различных кислот ($\text{HNO}_3 - 5\%$; $\text{HNO}_3 - 10\%$; $\text{HCl} - 3\%$; $\text{HCl} - 7\%$; $1\text{HNO}_3:2\text{HCl} - 5\%$), разлитые в различные полимерные банки с завинчивающимися крышками. Для оценки скорости транспирации банки периодически взвешивали и оценивали относительную потерю массы. В качестве наиболее показательного примера на рисунке 34 представлены результаты исследований относительной потери массы из HDPE банок Nalgine вместимостью 125 см^3 для раствора никеля с номинальной массовой долей 1000 млн^{-1} в фоне 10% азотной кислоты. В банках с этим раствором относительная потеря массы была самая значительная и составила в среднем $0,14\%$ за 800 дней при температуре $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$. При этом в других HDPE банках Nalgine этот показатель составил от $0,10$ до $0,13\%$ в тех же условиях. По всей видимости, это можно объяснить тем, что материал банок подвергался окислению 10% азотной кислотой и стал более хрупким. Показательно, что наибольшая потеря массы наблюдалась в банках с наиболее концентрированной азотной кислотой. Для сравнения подобные эксперименты были проведены с банками из полипропилена и полиэтилена низкого давления, однако были прекращены после 90 дней, т.к. относительная потеря массы к этому моменту уже составила порядка $0,05\%$, что в 5 раз больше, чем для HDPE банок.

Также на рисунке 34 приведены результаты для банок, которые хранились в термостате при температуре $(35 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, и результаты для банок, дополнительно упакованных в металлизированную пленку, которые хранились в этих же условиях.

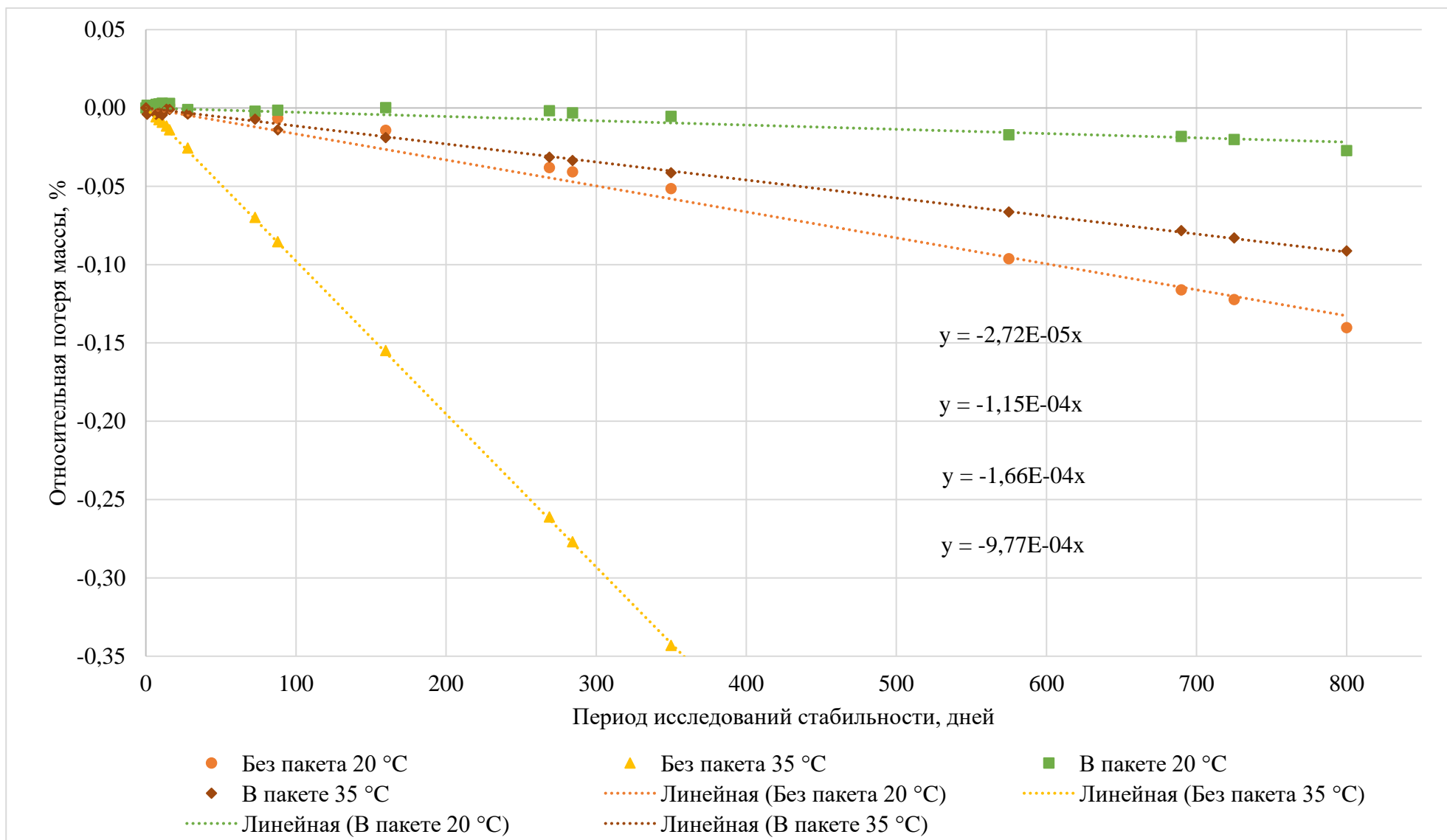


Рисунок 34 – Оценка стабильности растворов в банках Nalgine вместимостью 125 см³

Обработка результатов измерений произведена методом наименьших квадратов, исходя из линейной модели поведения объектов

$$y = b \cdot x, \quad (61)$$

где y – результаты измерений относительной потери массы, %;

x – период исследования, дней;

b – скорость транспирации, %/день.

Скорость транспирации и связанная стандартная неопределенность найдены по формулам:

$$b = \frac{\sum_{p=1}^P x_p \cdot y_p}{\sum_{p=1}^P x_p^2}, \quad (62)$$

$$ub = \sqrt{\frac{1}{P-1} \cdot \sum_{p=1}^P (b \cdot x_p - y_p)^2 / \sum_{p=1}^P y_p^2}, \quad (63)$$

где P – количество результатов определения относительной потери массы за весь период исследований;

y_p – результат определения относительной потери массы в p -й момент времени, %;

x_p – период проведения исследований от начала до p -го момента времени, дней.

Относительная стандартная неопределенность от нестабильности растворов химических элементов определена по формуле

$$u_{rel.stab} = \sqrt{(ub \cdot \tau \cdot 365)^2 + \left(\frac{b \cdot \tau \cdot 365}{\sqrt{3}}\right)^2}, \quad (64)$$

где τ – назначаемый срок годности, лет.

Результаты определения характеристик стабильности стандартных образцов для назначенного срока годности 2 года представлены в таблице 38.

Таблица 38 – Результаты исследования стабильности СО

Условия хранения	b , %/день	ub , %/день	$u_{rel.stab}$, %
Банки HDPE 125 см ³ при температуре $t_1=(22\pm 3)$ °С	$-1,73 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-6}$	0,073
Банки HDPE 125 см ³ при температуре $t_2=(35\pm 1)$ °С	$-9,77 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-7}$	0,142
Банки HDPE 125 см ³ дополнительно упакованные в металлизированную пленку при температуре $t_1=(22\pm 3)$ °С	$-2,72 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	0,012
Банки HDPE 125 см ³ дополнительно упакованные в металлизированную пленку при температуре $t_2=(35\pm 1)$ °С	$-1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	0,048

Так же удалось установить коэффициент скорости транспирации, который обычно составляет от 2 до 4, т.е. согласно правилу Вант-Гоффа скорость реакции возрастает в (2-4) раза с увеличением температуры на каждые 10 °С. Основываясь на наклоне кривых при хранении банок в различных условиях, удалось установить, что коэффициент равен 3,2 по уравнению

$$\gamma = \left(\frac{b_2}{b_1}\right)^{10/(t_2-t_1)} \quad (65)$$

где b_1 и b_2 – скорости транспирации в нормальных условиях (при температуре t_1 , °С) и условиях искусственного старения (при температуре t_2 , °С), %/день.

Исходя из этого, был установлен предел транспирации, при котором справедлива установленная оценка неопределенности от нестабильности. Этот предел применяется при экспрессном контроле нестабильности следующих партий путем искусственного старения при температуре 60 °С в течение 5 дней. При этом относительная потеря массы стандартного образца не должна быть более 0,1 % или не более 0,02 %/день.

4.3 Оценка метрологических характеристик моноэлементных растворов

Оценку аттестованного значения получили по формуле (57), исходя из многократных измерений относительных интенсивностей аналита и внутреннего стандарта в растворах эталонов сравнения и растворах стандартных образцов (Perkin Elmer, Optima 7300 DV), чередуя измерения относительных интенсивностей в этих растворах. Для измерений использовались 4 независимо приготовленных раствора эталона сравнения и 4 экземпляра СО.

Оценку суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения получили по формуле

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_{stab}^2 + u_{homo}^2}, \quad (66)$$

где u_{char} – стандартная неопределенность от характеристики, млн⁻¹;

u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности, млн⁻¹;

u_{homo} – стандартная неопределенность от неоднородности, млн⁻¹.

Стандартную неопределенность от неоднородности оценивали в виде межэкземплярной неоднородности путем дисперсионного анализа по ISO Guide 35:2017 [94].

Стандартную неопределенность от нестабильности рассчитывали по формуле

$$u_{stab} = w_2 \cdot \frac{u_{rel.stab}}{100}. \quad (67)$$

Ввиду того, что величины интенсивностей выходных сигналов для аналита и внутреннего стандарта коррелированы как для раствора ЭС, так и для раствора СО, стандартную неопределенность от характеристики с учетом этих корреляций рассчитывали по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sum_{q=1}^Q (c_q \cdot u(x_q))^2 + u(I_{Analyte.1}) \cdot c(I_{Analyte.1}) \cdot u(I_{IntSt.1}) \cdot c(I_{IntSt.1}) \cdot r(I_{Analyte.1}; I_{IntSt.1}) + u(I_{Analyte.2}) \cdot c(I_{Analyte.2}) \cdot u(I_{IntSt.2}) \cdot c(I_{IntSt.2}) \cdot r(I_{Analyte.2}; I_{IntSt.2})} \quad (68)$$

где $u(x_q)$ – стандартная неопределенность q -й входной величины;

c_q – коэффициент чувствительности q -й входной величины (частная производная);

$r(I_{Analyte.1}; I_{IntSt.1})$ – коэффициент корреляции между результатами измерений интенсивности выходного сигнала для аналита и внутреннего стандарта в растворе ЭС;

$r(I_{Analyte.2}; I_{IntSt.2})$ – коэффициент корреляции между результатами измерений интенсивности выходного сигнала для аналита и внутреннего стандарта в растворе СО.

Типичный бюджет неопределенности массовой доли компонента (w_2) в материале стандартного образца моноэлементного раствора приведены в таблице 39.

Таблица 39 – Бюджет неопределенности измерений массовой доли меди в материале стандартного образца с учетом корреляций между величинами интенсивности эмиссии аналита Cu (327 нм) и внутреннего стандарта Mn (257 нм)

Источник		Значение	u	Ед. вел-ны	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в растворе эталона сравнения	w_1	999,95	0,24	млн ⁻¹	0,984	$5,6 \cdot 10^{-2}$	26,6
Масса раствора эталона сравнения	$m_{Sample.1}$	2,50443	0,0002	г	392,7	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,95
Масса раствора стандартного образца	$m_{Sample.2}$	2,50264	0,0002	г	-393,0	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,95
Масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt.1}$	21,386	0,0002	г	-45,99	$8,5 \cdot 10^{-5}$	0,04
Масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$m_{IntSt.2}$	20,771	0,0002	г	47,35	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,04
Интенсивность эмиссии компонента в растворе эталона сравнения	$I_{Analyte.1}$	1 676 733	437	мВ·нм	$-6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	31,3
Интенсивность эмиссии компонента в растворе стандартного образца	$I_{Analyte.2}$	1 696 505	426	мВ·нм	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	29,1
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.1}$	1 692 712	348	мВ·нм	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	19,5
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.2}$	1 692 323	464	мВ·нм	$-6 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	34,7

Источник		Значение	u	Ед. вел-ны	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений	K	1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	1	983,6	$2,4 \cdot 10^{-3}$	4,62
Повторяемость	w_2	983,60	0,10	млн ⁻¹	1	$9,7 \cdot 10^{-3}$	4,62
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$r(I_{Analyte.1}; I_{IntSt.1})$	0,998	$1,5 \cdot 10^5$	1	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-5,2 \cdot 10^{-2}$	-24,7
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$r(I_{Analyte.2}; I_{IntSt.2})$	0,999	$2,0 \cdot 10^5$	1	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-6,6 \cdot 10^{-2}$	-31,7
Стандартная неопределенность типа А	u_A	0,3627		млн ⁻¹			
Стандартная неопределенность типа В	u_B	0,2658		млн ⁻¹			
Суммарная стандартная неопределенность от характеристики	u_{char}	0,45		млн ⁻¹			
Расширенная неопределенность ($k=2, P=0,95$)	$U(w_2)$	0,90		млн ⁻¹			

Для улучшения потребительских свойств, помимо массовой доли аналита в разрабатываемых стандартных образцах аттестована массовая концентрация аналита (C , мг/дм³), которая получена по формуле

$$C = w_2 \cdot \rho, \quad (69)$$

где ρ – плотность стандартного образца раствора металла, кг/дм³.

Это дает выбор потребителю между точностью гравиметрического и скоростью волюмометрического разбавления стандартного образца для приготовления калибровочных растворов. При этом в неопределенность аттестованного значения массовой концентрации включены возможные вариации плотности раствора в диапазоне температур $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Таким образом, оценка метрологических характеристик СО моноэлементных растворов металлов включает в себя:

- определение аттестованного значения путем передачи единицы массовой доли компонента от эталона сравнения методом АЭС-ИСП путем компаративных измерений с внутренним стандартом;
- определение межэкземплярной неоднородности партии СО;
- определение стабильности или подтверждение установленной стабильности;
- определение плотности СО.

Диаграмма причинно-следственной связи, представленная на рисунке 35, демонстрирует источники неопределенности аттестованного значения СО.

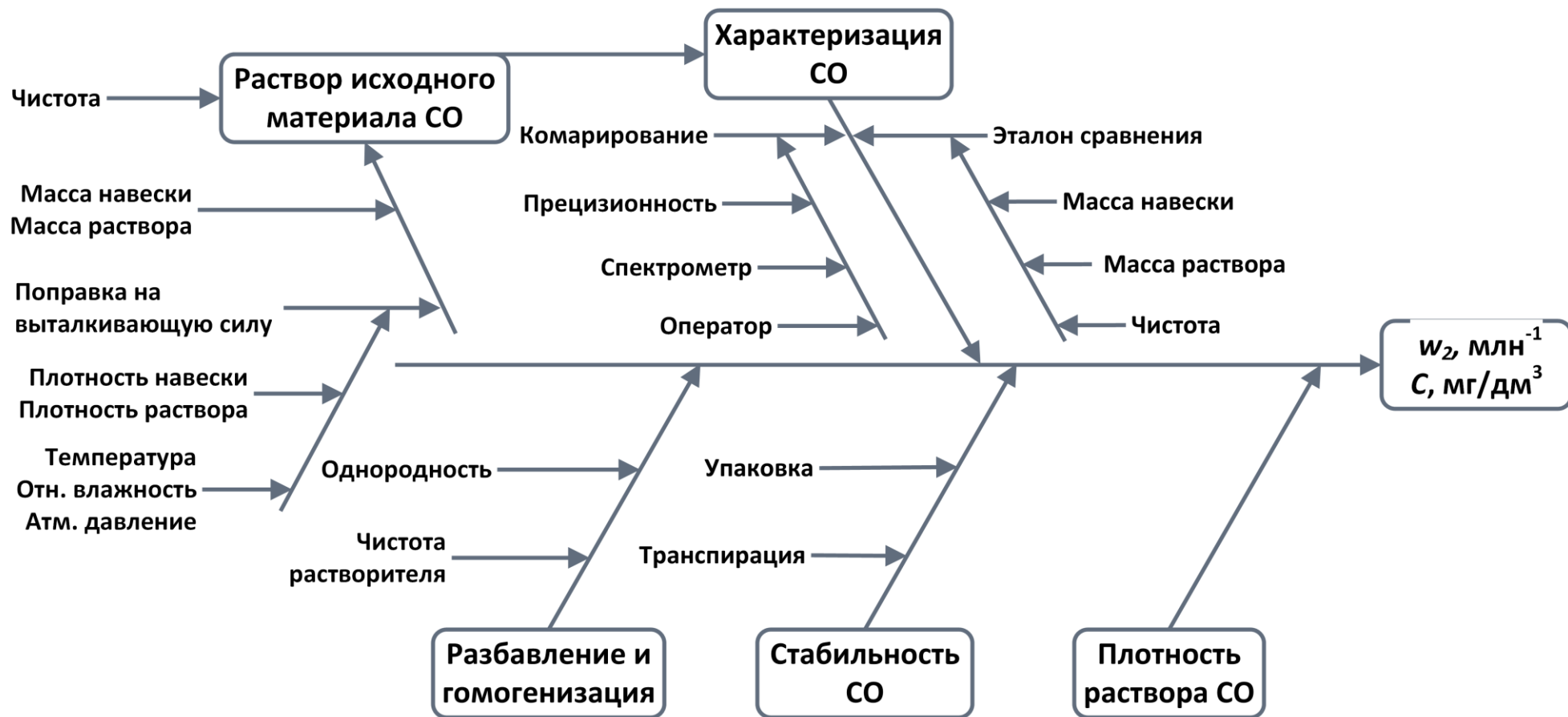


Рисунок 35 – Причинно-следственная связь аттестованного значения содержания компонента в СО растворов металлов

4.3.1 Стандартный образец состава раствора меди

Результаты исследований СО представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Результаты измерений содержания меди в СО (Cu-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,24	984,13	983,51	984,00	984,06	983,79
2	983,73	984,08	983,89	983,59	984,37	983,93
3	983,84	982,90	982,98	983,61	983,15	983,30
4	983,15	983,33	982,87	983,92	983,21	983,30
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						983,6
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0168
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1000,1
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,29
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,57

4.3.2 Стандартный образец состава раствора железа

Результаты исследований СО представлены в таблице 41.

Таблица 41 – Результаты измерений содержания железа в СО (Fe-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,09	983,46	983,17	984,70	983,99	983,68
2	984,78	984,19	984,15	984,27	983,55	984,19
3	983,21	983,13	983,26	984,08	984,19	983,57
4	983,97	983,33	984,11	984,35	984,25	984,00
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						983,9
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0165
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1000,1
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,16
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,55

4.3.3 Стандартный образец состава раствора кобальта

Результаты исследований СО представлены в таблице 42.

Таблица 42 – Результаты измерений содержания кобальта в СО (Со-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	984,22	983,24	982,98	982,85	984,10	983,48
2	983,24	983,21	983,81	983,84	984,40	983,70
3	983,92	983,87	984,25	984,11	983,76	983,98
4	983,95	984,31	983,84	983,38	982,95	983,69
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						983,7
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0168
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1000,2
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,15
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,59

4.3.4 Стандартный образец состава раствора марганца

Результаты исследований СО представлены в таблице 43.

Таблица 43 – Результаты измерений содержания марганца в СО (Mn-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,72	983,44	984,27	983,98	983,76	983,83
2	983,65	983,60	983,87	984,02	983,80	983,79
3	984,03	983,48	983,70	984,01	984,44	983,93
4	983,94	982,78	982,63	983,82	983,85	983,40
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						983,7
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0164
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						999,8
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,14
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,57

4.3.5 Стандартный образец состава раствора хрома

Результаты исследований СО представлены в таблице 44.

Таблица 44 – Результаты измерений содержания хрома в СО (Cr-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,77	983,26	984,34	984,71	983,65	983,95
2	983,68	984,39	984,19	984,40	984,22	984,17
3	983,86	982,84	983,88	984,17	984,13	983,78
4	985,27	983,71	982,96	984,89	983,64	984,09
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						984,0
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0164
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1000,1
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,19
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,54

4.3.6 Стандартный образец состава раствора ванадия

Результаты исследований СО представлены в таблице 45.

Таблица 45 – Результаты измерений содержания ванадия в СО (V-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	984,54	983,23	985,18	983,92	984,64	984,30
2	984,32	984,76	984,43	984,91	983,57	984,40
3	984,16	983,73	984,52	983,57	984,54	984,10
4	984,07	985,13	984,62	984,14	984,23	984,44
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						984,3
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						3,6
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0159
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0020
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1 000,0
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						5,4
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						1,28
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,70

4.3.7 Стандартный образец состава раствора никеля

Результаты исследований СО представлены в таблице 46.

Таблица 46 – Результаты измерений содержания никеля в СО (Ni-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	987,58	987,21	988,18	987,75	987,63	987,67
2	989,06	988,92	988,59	987,72	987,16	988,29
3	987,85	988,06	987,74	988,35	988,33	988,07
4	987,36	987,23	987,69	988,47	987,97	987,74
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						987,9
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						3,7
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0119
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0018
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						999,7
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						5,2
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						1,22
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,70

4.3.8 Стандартный образец состава раствора цинка

Результаты исследований СО представлены в таблице 47.

Таблица 47 – Результаты измерений содержания цинка в СО (Zn-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	989,98	989,45	991,10	989,84	990,39	990,15
2	989,52	988,45	990,12	990,05	990,55	989,74
3	989,57	990,10	989,61	990,24	990,23	989,95
4	989,10	989,73	989,96	990,04	989,98	989,76
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						989,9
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						3,9
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0109
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0019
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1 000,7
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						5,4
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						1,32
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,70

4.3.9 Стандартный образец состава раствора кадмия

Результаты исследований СО представлены в таблице 48.

Таблица 48 – Результаты измерений содержания кадмия в СО (Cd-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,87	984,64	984,67	984,29	984,62	984,42
2	984,41	984,07	984,68	984,81	984,23	984,44
3	985,01	985,03	984,34	985,14	984,35	984,77
4	984,22	984,59	984,14	984,47	985,13	984,51
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						984,5
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						3,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0159
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0018
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1 000,2
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						4,9
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,83
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,69

По результатам исследований разработаны стандартные образцы девяти моноэлементных растворов, с относительной расширенной неопределенностью не более 0,5 % для аттестованного значения массовой доли и не более 0,7 % для аттестованного значения массовой концентрации. Проведены их испытания в целях утверждения типа. Для этого:

- разработаны технические задания;
- разработаны методики приготовления материала;
- разработаны описания типов стандартных образцов;
- подготовлены паспорта стандартных образцов;
- оформлены отчеты о разработке и этикетки стандартных образцов.

Комплекты документов успешно прошли экспертизу, и типы стандартных образцов утверждены приказами Росстандарта. Метрологические характеристики первых партий этих стандартных образцов с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм³ представлены в таблице 49.

Таблица 49 – Метрологические характеристики разработанных стандартных образцов

Элемент	№ ГСО	Массовая доля, млн ⁻¹	$U_{rel} (k=2, P=0,95), \%$	Массовая концентрация, мг/дм ³	$U_{rel} (k=2, P=0,95), \%$
V	11235-2018	984,3	0,36	1000,0	0,54
Cr	10946-2017	984,0	0,23	1000,1	0,36

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

4.4 Разработка мультиэлементного стандартного образца

Для производства СО многоэлементного раствора очевидно, что одним из самых простых способов является смешение моноэлементных растворов с известным содержанием аналита. Для оценки неопределенности от приготовления смеси предложен подход, изложенный в ISO Guide 35:2017, основанный на применении средневзвешенных оценок [94], где содержание компонента в смеси определяется по формулам:

$$\bar{x}_i = \sum_{j=1}^N w_j \cdot x_{ij}, \quad (70)$$

$$w_j = m_j / \sum_{j=1}^N m_j, \quad (71)$$

где \bar{x}_i – средневзвешенная оценка содержания i -го компонента в смеси;

x_{ij} – содержание i -го компонента в j -ой составляющей смеси;

w_j – весовые коэффициенты;

m_j – масса j -ой составляющей смеси.

ISO Guide 35:2017 также предлагает формулу для оценки стандартной неопределенности от характеристики по процедуре гравиметрического приготовления бинарной смеси, для случая $N=2$.

Однако в рамках методологии GUM в работах [99,100] показано, что квадрат суммарной стандартной неопределенности выходной величины x_j можно представить для произвольного количества компонентов ($N < \infty$) в общем виде

$$u_{\bar{x}_i}^2 = \sum_{j=1}^N [m_j^2 \cdot u_{x_{ij}}^2 + (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \cdot u_{m_j}^2] / \left(\sum_{j=1}^N m_j \right)^2, \quad (72)$$

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

u_{m_j} – стандартная неопределенность измерений массы j -ой составляющей смеси.

Для опробования предложенного подхода был приготовлен мультиэлементный СО, который представляет собой смесь моноэлементных растворов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) в матрице 5 % азотной кислоты (*blank*).

Исходные данные при приготовлении смеси представлены в таблице 50.

Таблица 50 – Данные при приготовлении смеси

Массовая доля в растворе, мг/кг										
Элемент	<i>раствор стандартного образца</i>									Бланк
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	
V	1001	0,071	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070
Cr	0,14	1000	0,13	0,094	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,090
Mn	0,045	0,045	1000	0,057	0,046	0,045	0,045	0,05	0,045	0,045
Fe	0,112	0,111	0,167	999	0,108	0,218	0,102	0,30	0,102	0,102
Co	0,021	0,021	0,0230	0,031	1000	0,024	0,021	0,021	0,021	0,021
Ni	0,135	0,1360	0,1370	0,141	0,175	1000	0,135	0,138	0,135	0,135
Cu	0,062	0,062	0,211	0,0631	0,066	0,062	1001	0,046	0,0010	0,062
Zn	0,005	0,0020	0,109	0,035	0,0010	0,005	0,004	1000	0,1120	0,111
Cd	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,199	1000	0,019
Масса раствора, г	9,9894	9,9998	10,0000	10,0011	10,0014	9,9938	9,9898	10,0004	10,0006	10,0754

Для оценки неопределенности массовой доли целевых компонентов в смеси по формуле (72) стандартная неопределенность измерений массы принята 0,0005 г и использованы оценки стандартных неопределенностей массовых долей компонентов, приведенные в таблице 51. Значения стандартных неопределенностей массовых долей основных компонентов в каждом из растворов приняты равными 0,1 %, т.е. без учета нестабильности, т.к. для смешения были использованы свежеприготовленные растворы.

Таблица 51 – Сведения о неопределенности исходных данных

Суммарная стандартная неопределенность массовой доли в растворе, мг/кг										
Элемент	<i>раствор стандартного образца</i>									Бланк
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	
V	1	0,000	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Cr	0,01	1	0,016	0,028	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,005
Mn	0,0036	0,0036	1	0,011	0,0092	0,0036	0,0036	0,009	0,0036	0,004
Fe	0,0056	0,00555	0,008	1	0,016	0,013	0,0051	0,01	0,0051	0,005
Co	0,00168	0,00168	0,0046	0,005	1	0,004	0,00168	0,00168	0,00168	0,002
Ni	0,00675	0,0082	0,00685	0,00703	0,00875	1	0,00675	0,0069	0,00675	0,007
Cu	0,00496	0,00496	0,013	0,0050	0,006	0,00496	1	0,008	0,0002	0,005
Zn	0,00555	0,0003	0,007	0,010	0,0003	0,00555	0,00555	1	0,0067	0,006
Cd	0,00152	0,00152	0,00152	0,00152	0,00152	0,00152	0,00152	0,016	1	0,002

Для валидации предложенного подхода произведено моделирование методом Монте-Карло (ММС) [101] $1 \cdot 10^6$ значений содержания каждого элемента с нормальным рас-

пределением входных величин со стандартным отклонением, численно равным их суммарной стандартной неопределенности. Выходная величина имеет распределение близкое к нормальному с коэффициентом охвата около 1,96 (рисунок 36).

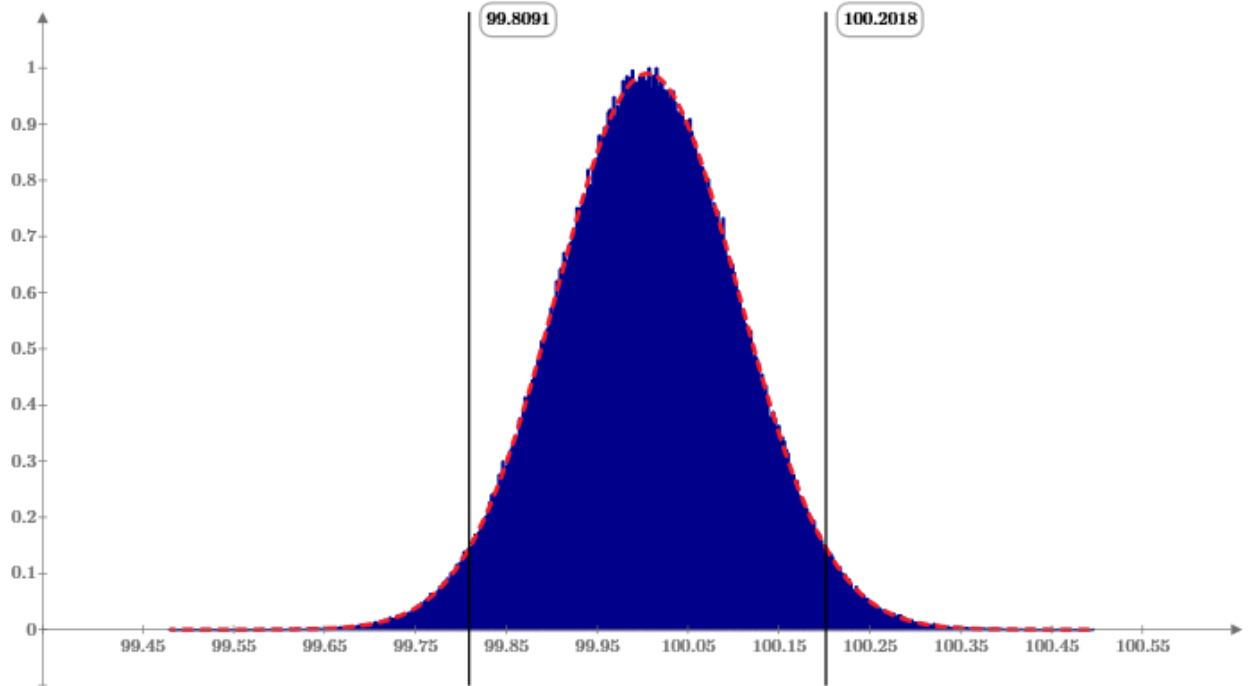


Рисунок 36 – Распределение выходной величины при моделировании ММС (по оси x – массовая доля, млн^{-1} ; по оси y – плотность вероятности (синяя гистограмма); красный пунктир – нормальное распределение; вертикальные отсечки – граничные значения при $P=0,95$)

Результаты представлены в таблице 52, где показаны результаты расчетов по формулам (70)-(71), усредненные данные полученные ММС и относительные отклонения этих оценок.

Таблица 52 – Результаты обработки

Элемент	Оценка по (70)-(71)		Оценка ММС		Относительные отклонения результатов	
	W, млн^{-1}	U, млн^{-1}	W, млн^{-1}	U, млн^{-1}	δW , %	δU , %
V	100,0054547	0,199945401	100,0055416	0,200302	-8,6885E-05	-0,17803086
Cr	100,0369303	0,200243396	100,036775	0,2007786	0,000155208	-0,26656413
Mn	99,99020344	0,200158038	99,9901002	0,2008064	0,000103252	-0,32287893
Fe	99,99147791	0,200214825	99,9915292	0,2006416	-5,1296E-05	-0,21270494
Co	99,98240354	0,200156003	99,9822666	0,200768	0,000136962	-0,304828
Ni	100,0131538	0,200044727	100,0130788	0,2007424	7,50212E-05	-0,34754619
Cu	100,0098578	0,199956752	100,0098408	0,200462	1,69785E-05	-0,25204201
Zn	99,99087815	0,200161564	99,9908142	0,2007514	6,3952E-05	-0,29381416
Cd	99,9895358	0,200160763	99,9895264	0,2005146	9,40462E-06	-0,17646446

Сравнение показало совместимость полученных оценок и, следовательно, корректность средневзвешенных значений содержания компонентов в смеси и расчетов их стандартной неопределенности по (70)-(71). Вместе с тем показано, что наиболее существенным

вкладом в неопределенность аттестованных значений вносит неопределенность массовых долей аттестуемых компонентов в их исходных растворах (относительный вклад более 90 %), которая характеризуется композицией составляющих гравиметрического приготовления растворов из чистых веществ, охарактеризованных по схеме 100 % минус сумма примесей, стабильностью этих растворов и результатами компаративных измерений методом высокоэффективной атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Тогда, если масса компонентов смеси определяется достаточно точно, во избежание потери точности конечных результатов, сумма примесей целевого элемента в компонентах смеси не должна значительно превышать значения стандартной неопределенности содержания целевого компонента в его основном растворе. При этом точность определения примесного состава является не существенной. В обратном случае, когда невозможно добиться минимального накопления примесей целевого компонента, необходимо, чтобы неопределенность суммарного содержания примесей не превышала $\frac{1}{2}$ значения стандартной неопределенности содержания целевого компонента в его основном растворе.

Оценки содержания компонентов, полученные по процедуре приготовления, подтверждены измерениями этих величин методом АЭС-ИСП ($x_l, L=2$).

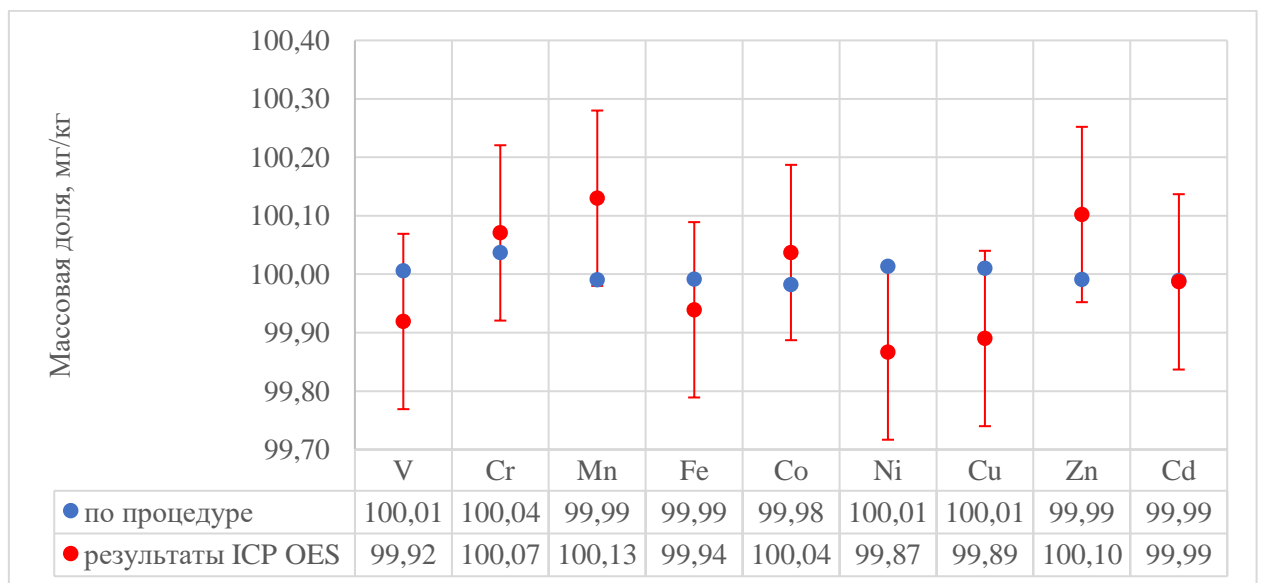


Рисунок 37 – Сравнение расчетных данных и результатов АЭС-ИСП

Для мультиэлементного СО также нормировано значение массовой концентрации на основании результатов измерений плотности. Для оценки точностных характеристик также были учтены неопределенности от нестабильности и от межэкземплярной неоднородности. Метрологические характеристики СО мультиэлементного раствора металлов представлены в таблице 53.

Таблица 53 – Метрологические характеристики СО мультиэлементного раствора металлов

Элемент		ω , мг/кг	Δ (P=0,95), мг/кг	U (k=2), мг/кг	C_{20} , мг/дм ³	Δ (P=0,95), мг/дм ³	U (k=2), мг/дм ³
Ванадий	V	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Хром	Cr	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Марганец	Mn	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Железо	Fe	99,0	$\pm 0,3$	0,3	100,1	$\pm 0,5$	0,5
Кобальт	Co	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Никель	Ni	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Медь	Cu	99,1	$\pm 0,3$	0,3	100,2	$\pm 0,5$	0,5
Цинк	Zn	99,0	$\pm 0,3$	0,3	100,1	$\pm 0,5$	0,5
Молибден	Mo	99,0	$\pm 0,3$	0,3	100,1	$\pm 0,5$	0,5
Кадмий	Cd	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Серебро	Ag	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7

ω – аттестованное значение массовой доли; C_{20} – аттестованное значение массовой концентрации при $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$;

Δ , U – границы абсолютной погрешности и расширенная неопределенность аттестованного значения соответственно.

Выводы по главе 4

Уточнена модель компаративных измерений путем экспериментальной оценки коэффициента, учитывающего отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений. Применение этого метода наряду с использованием эталонов сравнения позволило однозначно установить прослеживаемость и повысить точность характеристики стандартных образцов в (2-5) раз относительно существующих отечественных аналогов по п. 1.2.1.

Проведены экспериментальные исследования стабильности растворов элементов в полиэтиленовых бутылках в нормальных условиях и в условиях изохронного старения. Результаты этих исследований позволили установить предел транспирации, при котором справедлива установленная оценка неопределенности от нестабильности. Этот предел применяется при экспрессном контроле нестабильности следующих партий путем искусственного старения при температуре 60 °С в течение 5 дней. При этом относительная потеря массы стандартного образца не должна быть более 0,1 %.

Разработаны стандартные образцы девяти моноэлементных растворов, типы которых утверждены с относительной расширенной неопределенностью не более 0,5 % для аттестованного значения массовой доли и не более 0,7 % для аттестованного значения массовой концентрации. Типы этих стандартных образцов утверждены.

Разработан мультиэлементный стандартный образец на основе смешения моноэлементных с относительной расширенной неопределенностью не более 0,5 % для аттестованного значения массовой доли и не более 0,7 % для аттестованного значения массовой концентрации.

Подтверждена концепция схемы передачи единиц величин от эталонов сравнения как от прототипов моля к коммерческим стандартным образцам, которые могут применяться при рутинных измерениях, сохраняя требования к метрологической прослеживаемости.

5 Подтверждение измерительных калибровочных возможностей

Разработка эталонов сравнения в виде чистых веществ началась в ФГУП «УНИИМ» еще до включения эталонной установки на основе масс-спектрометра в состав ГЭТ 176. На начальном этапе исследования проводились методами МС-ИСП и АЭС-ИСП реализованными в составе ГВЭТ 196-1 для участия в пилотных сличениях ССQM-P107.1 «Чистота цинка по отношению к шести определенным металлическим анализам», которые проводились вместе с ключевыми ССQM-K72 [102]. После успешного участия в этих пилотных сличениях и было принято решение начать работу по накоплению чистых веществ на базе лаборатории 251 ФГУП «УНИИМ» для изучения их чистоты косвенным способом и там, где возможно, с привлечением прямых методов.

Для подтверждения результатов исследований примесного состава чистых веществ в период с 2013 по 2019 гг. было принято участие в следующих международных сличениях:

- в области чистых веществ:
 - ССQM-P149 «Определение чистоты цинка, используемого в качестве первичного эталона для определения содержания цинка»;
 - КООМЕТ 645-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М0016 для определения чистоты меди»;
 - КООМЕТ 672-RU-15 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли железа в чистом железе»;
- в области растворов химических элементов:
 - ССQM-K143 «Сличение калибровочных растворов меди, приготовленных НМИ»;
- в области матричных веществ:
 - КООМЕТ 562-RU-12/650-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли металлов в металлургическом шлаке»;
 - КООМЕТ 618-RU-13 «Пилотные сличения в области элементного анализа состава сплавов на основе Ni».
 - ССQM-K128 «Измерения тяжелых металлов и олова в порошке кожи»;
 - ССQM-K145 «Основные и токсичные элементы в бычьей печени».

В сводном виде результаты ФГУП «УНИИМ» представлены на рисунке 38, где видно, что все результаты находятся в пределах $-1 \leq \delta \leq 1$, значение которого определяется по формуле

$$\delta = \frac{|x_i - x_{ref.i}|}{\sqrt{U^2(x_i) + U^2(x_{ref.i})}} \quad (73)$$

где x_i – результат УНИИМ;

$x_{ref.i}$ – опорное значение по результатам сличений;

$U^2(x_i)$ – квадрат расширенной неопределенности величины x_i ;

$U^2(x_{ref.i})$ – квадрат расширенной неопределенности величины $x_{ref.i}$.

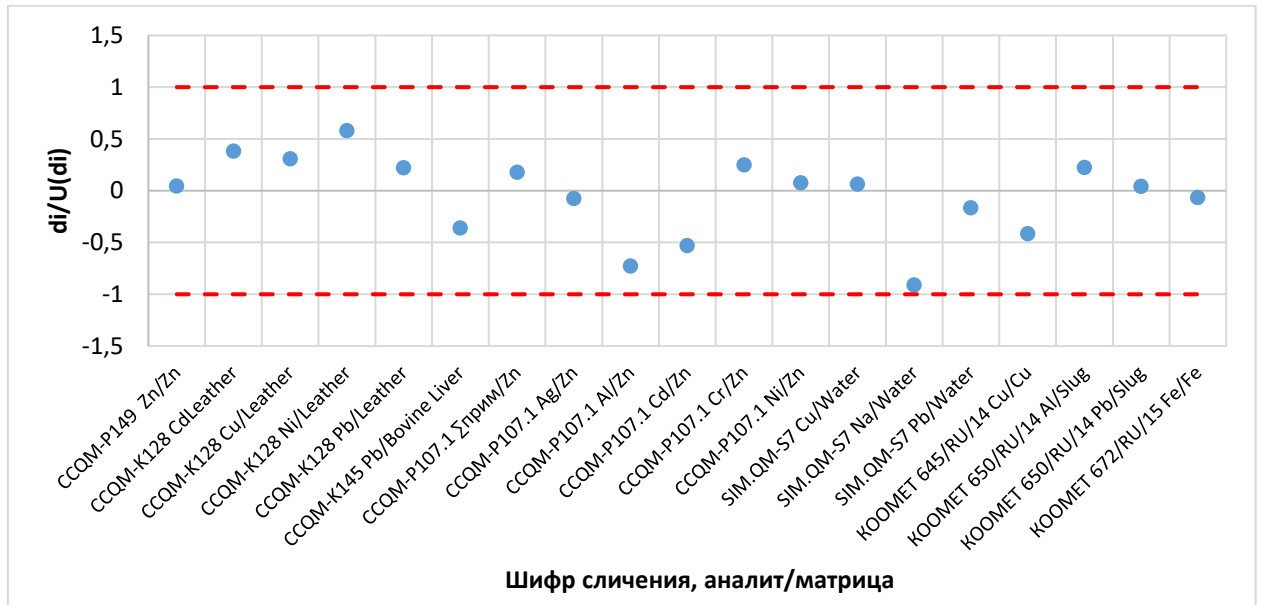


Рисунок 38 – Результаты международных сличений

Результаты международных сличений подтверждают адекватность выбранных алгоритмов для оценки массовой доли основного компонента косвенным способом и связанной с ней расширенной неопределенности, а применение стандартных образцов растворов элементов при участии в этих сличениях показало, что эти образцы охарактеризованы достоверно. Кроме того, предварительные результаты сличений в области растворов химических элементов (CCQM-K143 Сравнение калибровочных растворов меди, приготовленных НМИ) демонстрируют справедливость экспериментально-расчетной процедуры по гравиметрическому приготовлению растворов эталонов сравнения для их использования при передаче единицы величины стандартным образцам растворов химических элементов.

Заключение

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

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

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

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

характеристиками точности на уровне $U_{(k=2, P=0.95)}=(0,3-0,7) \%$, предназначенный для калибровки аналитической аппаратуры одновременно по нескольким элементам.

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

Список основных сокращений и условных обозначений

- ГПЭ (ГЭТ) – Государственный первичный эталон
ГВЭТ – Государственный вторичный эталон
СИ – Международная система единиц физических величин
МКМВ (BIPM) – Международный Комитет Мер и Весов
КООМЕТ (KOOOMET) – Региональная метрологическая организация Евро-Азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений
GUM – Руководство по выражению неопределенности измерений
КККВ (CCQM) – консультативный комитет по количеству вещества
ЭС – эталон сравнения в виде чистого вещества
ЧВ – чистое вещество
СО – стандартный образец
CRM – сертифицированный стандартный образец
ГСО – стандартный образец утверждённого типа
ГПС – государственная поверочная схема
МДОК – массовая доля основного компонента
МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
НМИ – национальный метрологический институт
АЭС-ИСП – атомно эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Список использованных источников

1. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. Москва: Наука, 1981. 320 с.
2. Барановская В.Б. Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья: дисс. ...д. хим. наук. Гиредмет. М. 2016. 330 с.
3. Горбунова Е.М., Медведевских С.В., Мигаль П.В., Собина Е.П. Разработка государственного вторичного эталона единиц эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах // Измерительная техника, № 7, 2013. С. 11-13.
4. Martin, J.T.M. The mole, amount of substance and primary methods // Metrologia, Vol. 2, No. 50, 2003. pp. 158-163.
5. Minutes of 5th CCQM meeting 1999. URL: <https://www.bipm.org/utis/en/pdf/CCQM5-EN.pdf> (дата обращения: 01.08.2019).
6. Quinn T.J. Primary methods of measurement and primary standards // Metrologia, Vol. 1, No. 34, 2003. pp. 61-65.
7. Собина А.В. Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования : дисс. ... канд. техн. наук. ФГУП «УНИИМ». Екатеринбург. 2014. 147 с.
8. ГОСТ Р 8.735.0-2011 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах. Основные положения.
9. Приказ Росстандарта № 2753 от 27.12.2018 г. Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Москва. 2018.
10. Медведевских С.В., Собина Е.П., Мигаль П.В., Горяева Л.И., Горбунова Е.М., Табатчикова Т.Н., Собина А.В., Фирсанов В.А., Медведевских М.Ю., Крашенинина М.П. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений // Стандартные образцы, № 3, 2014. С. 58-67.
11. МИ 3560-2016 Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах.
12. База данных «Эталоны сравнения в виде высокочистых веществ» // ФГУП "УНИИМ". 2016. URL: https://uniim.ru/db_etалons_ref/ (дата обращения: 01.08.2019).
13. ФГИС "АРШИН". Утвержденные типы стандартных образцов [Электронный ресурс] // ФГИС "АРШИН": [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19> (дата обращения: 13.03.2019).
14. Мигаль П.В., Горбунова Е.М., Собина Е.П., Табатчикова Т.Н. Разработка и испытания стандартного образца массовой доли никеля (II) в растворе // Стандартные образцы, № 3, 2013. С. 39-44.

15. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Лисиенко М.Д. Стандартные образцы состава растворов ионов металлов для градуировки приборов с индуктивно-связанной плазмой // Стандартные образцы, № 3, 2010. С. 45-55.
16. Jochen Vogl et. al. CCQM-P149 Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination, BAM Federal institute for Materials Research and Testing, Berlin, Draft B 2016.
17. Kipphardt H., Matschat R., Vogl J., Gusarova T., Czerwensky M., Heinrich H.J., Hioki A., Konopelko L.A., Methven B., Miura T., et al. Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination - status of international comparability // Accreditation and Quality Assurance, No. 15, July 2010. pp. 29-37.
18. Jochen Vogl et al. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison // Metrologia, No. 55, February 2018. pp. 211-221.
19. Vogl J. CCQM IAWG Roadmap for the purity determination of pure metallic elements // CCQM-IAWG17-28 Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. URL: https://www.bipm.org/wg/CCQM/IAWG/Allowed/April_2017/CCQM-IAWG17-28.pdf (дата обращения: 15.03.2019).
20. Jochen Vogl 1, Heinrich Kipphardt, Hans-Joachim Heinrich, Egor Sobina, Tatiana Tabatchikova. CCQM-P107.1 Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes, BAM Federal institute for Materials Research and Testing, Berlin, Draft Report 2014.
21. СООМЕТ 645/RU/14 Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М001б для определения чистоты меди.
22. Matschat R., Czerwensky M., Pattberg S., Heinrich H.J., and Tutschku S. High purity metals as primary calibration materials for elemental analysis-their importance and their certification // Materials Transactions, Vol. 2, No. 43, 2002. pp. 90-97.
23. Gregory C. Turk and Marc L. Salit. A practical tool for establishing traceability in chemical measurements // NIST. 2006. URL: <http://www.nist.gov/mml/csd/inorganic/upload/turk.pdf> (дата обращения: 17.11.2015).
24. Salit M.L., Turk G.C., Lindstrom A.P., Butler T.A., Beck II C.M., and Norman B. Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method // Anal. Chem., No. 73, 2001. pp. 4821-4829.
25. Migal P.V., Medvedevskikh S.V., Firsanov V.A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material // Springer. 2019.
26. European Metrology Research Programme. The technical application of the EDTA titration approach for certification of primary standards by SMU and CENAM // Primary standards for challenging elements. 2015. URL: <https://www.ptb.de/emrp/sib09-publications.html> (дата обращения: 13.03.2019).
27. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование. Москва: Химия, 1970. 360 с.
28. ГОСТ 10398-76 Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества.
29. Meija J., Tyler C.B., and Berglund M. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, January 2016. pp. 265-291.

30. Valcárcel M., Ríos A. Traceability in chemical measurements for the end users // Trends in Analytical Chemistry, Vol. 18, 1999. pp. 570-576.
31. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010 // Rev.Mod.Phys., Vol. 4, No. 84, 2012. pp. 1527-1605.
32. Thompson A., Taylor B.N. Guide for the Use of the International System of Units (SI). National Institute of Standards and Technology.
33. Thompson, A., Taylor, N. B. NIST Guide to SI Units – Rules and Style Conventions [Электронный ресурс] // National Institute of Standards and Technology: [сайт]. URL: <http://physics.nist.gov/Pubs/SP811/sec07.html> (дата обращения: 19.3.2018).
34. Bièvre P. Traceability of (values carried by) reference materials // Accred Qual Assur, No. 5, 2000. pp. 224-230.
35. Standard Solution SRMs Provide Traceability for Millions of Measurements [Электронный ресурс] // NIST: [сайт]. [2015]. URL: <http://www.nist.gov/mml/csd/inorganic/spectros.cfm> (дата обращения: 17.11.2015).
36. W. May, R. Parris, C. Beck at all. NIST Special Publication 260-136 // NIST. 2000. URL: <http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-136.PDF> (дата обращения: 17.11.2015).
37. Practical ways in establishing traceability in chemical and other measurements in Mexico // Accred Qual Assur, Vol. 8, No. 10, 2003. pp. 461-466.
38. El Centro Nacional de Metrología (CENAM) [Электронный ресурс] URL: <https://www.gob.mx/cenam/> (дата обращения: 01.08.2019).
39. NMIJ Certified Reference Materials (NMIJ CRM) [Электронный ресурс] URL: <https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/> (дата обращения: 01.08.2019).
40. Richter W., Güttler B. A national traceability system for chemical measurements // Accreditation and Quality Assurance, Vol. 8, No. 10, 2003. pp. 448-453.
41. Kipphardt H., Matschat R., Rienitz O., Schiel D., Gernand W., and Oeter D. Traceability system for elemental analysis // Accred Qual Assur, No. 10, 2006. pp. 633-639.
42. Конопелько Л.А., Мигаль П.В., Собина Е.П. Разработка эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты // Стандартные образцы, № 2, 2019. С. 15-24.
43. ГОСТ Р 53803-2010 Катанка медная для электротехнических целей. Технические условия.
44. под ред. Ю.А. Золотова. Основы аналитической химии. 2-е изд. Т. 2. Москва: Высшая школа, 1999. 494 с.
45. Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // Успехи химии, Т. 74, № 11, 2005. С. 1106-1117.
46. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [Электронный ресурс] // Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой: [сайт]. URL: <http://www.icp-ms.ru/basics.html> (дата обращения: 05.08.2015).
47. Becker J.S. Inorganic mass spectrometry: principles and applications. Wiley-Interscience, 2008. 518 pp.

48. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006.
49. Thomas R. Practical guide to ICP-MS. N.-Y.: Marcel Dekker Inc, 2004.
50. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
51. Sargent M., Goenaga-Infante H., Inagaki K., Ma L., Meija J., Pramann A., Rienitz O., Sturgeon R.E., Vogl J., Wang J., and Yang L. The role of ICP-MS in inorganic chemical metrology // *Metrologia*, March 2019.
52. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Пот С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // *Известия Академии наук. Серия химическая*, № 4, 2012. С. 1-17.
53. King F.L., Teng J., and Steiner R.T. Glow Discharge Mass Spectrometry: Trace Element Determinations in Solid Samples // *Journal of mass spectrometry*, No. 30, 1995. pp. 1061-1075.
54. Bogaerts A., Gijbels R. Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques // *Spectrochimica Acta Part B*, No. 53, 1998. pp. 1-42.
55. Hoffmann V., Kasik M., Robinson P.K., and Venzago C. Glow discharge mass spectrometry // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol. 1, No. 381, January 2005. pp. 173-188.
56. Hemmerlin M., Paulard L. Proceedings of the 6th International Workshop Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries Luxembourg. 2002. pp. 25-31.
57. Bohlen J.M., Muller E. Proceedings of the 7th International Workshop Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries Luxembourg. 2006. pp. 17-22.
58. Weiss Z. Self-absorption in Quantitative Glow Discharge Emission Spectrometry // *J. Anal. At. Spectrom.*, No. 12, 1997. pp. 159-164.
59. К.В. Григорович, Е.В. Яйцева. Спектрометры тлеющего разряда - новое перспективное направление в приборостроении // *Аналитика и контроль*, Т. 6, № 2, 2002. С. 143-151.
60. Wagatsuma K., Park H. Proceedings of the 7th International Workshop Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries Luxembourg. 2006. pp. 153-158.
61. Meilland R., Dosdat L. // *Revue de Metallurgie*, No. 4, 2003. pp. 373-382.
62. Ковалев И.Д., Малышев К.Н., Шмонин П.А. // *ЖАХ*, Т. 53, № 3, 1998. С. 303.
63. Безруков В.В., Ковалев И.Д., Малышев К.Н., Овчинников Д.К. // *ЖАХ*, Т. 57, № 4, 2002. С. 378-382.
64. Карпов Ю.А., Алимарин И.П. Методы анализа высокочистых веществ. М: Наука, 1987. 23-41 с.
65. Кирейко В. В., Богданов А.А., Демин Н.В. // *ЖАХ*, Т. 43, № 6, 1988. С. 1055.
66. Демокритова Н.В., Виноградова Г.З., Бельских Н.К. // *Известия АН СССР. Неорганические материалы*, Т. 20, № 3, 1984. С. 511.
67. Kramer C., Ried P., Mahn S., Richter S., Langhammer N., and Kipphardt H. Design and application of a versatile gas calibration for non-metal determination by carrier gas hot extraction // *Anal. Methods*, No. 7, May 2015. pp. 5468-5475.

68. Григорович К.В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах // Заводская лаборатория, Т. 73, № 1, 2007. С. 23-24.
69. Kipphardt H., Dudzus T., Meier K.A., Recknagel S., Hedrich M., and Matschat R. // Materials Transactions, Vol. 2, No. 43, 2002. pp. 98-100.
70. ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения.
71. РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.
72. Currie L.A., Svehla G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994) // Pure and Applied Chemistry, Vol. 3, No. 66, 1994. pp. 595-608.
73. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журнал Аналитической Химии, Т. 65, № 3, 2010. С. 229-234.
74. CITAC/Eurachem Guide. Guide to Quality in Analytical Chemistry. An Aid to Accreditation. CITAC and Eurachem, 2002. 57 pp.
75. Daniel W. Tholen et al. Protocols for Determination of Limits of Detection and Limits of Quantitation; Approved Guideline. Vol 24. Wayne, Pennsylvania: NCCLS, 2004.
76. Девярых Г.Г. и др. Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ выставки-коллекции веществ особой чистоты // Высокочистые вещества, № 5-6, 1992. С. 7-11.
77. Малышев К.К., Степанов В.М. Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Те, Мп, Al // Высокочистые вещества, № 2, 199. С. 229-235.
78. Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Макаров Ю.Б., Осипова Л.И., Степанов В.М., Яньков С.В. Функция распределения содержания примесей для образцов простых твердых высокочистых веществ // Высокочистые вещества, № 5-6, 1992. С. 48-53.
79. Kipphardt H. Certification of the mass fraction of copper in Primary Reference Material BAM-Y001, BAM, Berlin, CERTIFICATION REPORT BAM/НKi/01-27, 2004.
80. Kipphardt H. Certification of the mass fraction of iron in Primary Reference Material BAM-Y002, BAM, Berlin, CERTIFICATION REPORT BAM/НKi/04-05, 2004.
81. Kipphardt H. Certification of the mass fraction of silicon in Primary Reference Material BAM-Y003, BAM, Berlin, CERTIFICATION REPORT BAM/НKi/2004-09, 2004.
82. Kipphardt H. Certification of the mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM-Y004, BAM, Berlin, CERTIFICATION REPORT BAM/НKi/2004-12, 2004.
83. JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement // BIPM. 2008. URL: https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (дата обращения: 20.03.2019).
84. Терентьев Г.И., Зыскин В.М. 645/RU/14 Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М001б для определения чистоты меди // Coomet. 2019. URL: http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt_docs/2019/01/JCAPLM.doc (дата обращения: 20.03.2019).

85. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов И.М. Получение и применение некоторых высокочистых редких металлов // Вопросы атомной науки и техники, № 6, 2004. С. 3-6.
86. Порядина А.Н., Апасов А.М. К вопросу о получении особо чистых металлов нанокристаллического уровня (состояния) // Известия Томского политехнического университета, Т. 320, № 2, 2012. С. 114-119.
87. Большова Т.А., Брыкина Г.Д., Гармаш А.В. и др. Основы аналитической химии. 5-е изд. Т. 1. Москва: Издательский центр «Академия», 2012. 384 с.
88. Собина Е.П. и др., Способ определения массовой доли основного компонента в солях хлорида натрия и хлорида калия, 2686468, 2018.
89. Talbot D.E.J., Talbot J.D.R. Corrosion Science and Technology. CRC Press, 2010. 428 pp.
90. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals // Reports on Progress in Physics, No. 12, 1949. pp. 163-184.
91. Hoppe E.W. et al. Cleaning and passivation of copper surfaces to remove surface radioactivity and prevent oxide formation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Vol. 1, No. 579, 2007. pp. 486-489.
92. Ogino S. et al. Reference materials for analysis of C in high purity iron // Materials Transactions JIM, Vol. 1, No. 41, 2000. pp. 75-77.
93. Chen J.-S., Barth U., and Grallath E. Determination of carbon in high-purity iron by a modified combustion method // Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie, Vol. 2, No. 334, 1989. pp. 154-157.
94. ISO Guide 35:2017 Reference materials. Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. Geneva: International Organisation for Standardisation (ISO), 2017.
95. List of amount of substance categories 2009. URL: https://kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/QM_categories.pdf (дата обращения: 01.08.2019).
96. Standard reference materials. Spectrometry, Single Element Standard Solutions [Электронный ресурс] URL: <https://www.nist.gov/srmors/viewTable.cfm?tableid=39> (дата обращения: 01.08.2019).
97. Possolo A., Bodnar O., Butler T.A., Molloy J.L., and Winchester M.R. Value assignment and uncertainty evaluation for single-element reference solutions // Metrologia, Vol. 55, No. 3, 2018. pp. 404-413.
98. Winchester M.R., Butler T.A., and Turk G.C. Improving the High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Methodology through Exact Matching // Anal. Chem., No. 82, 2010. pp. 7675-7683.
99. Медведевских С.В., Фирсанов В.А. Определение интегрального содержания компонентов в веществах промышленных объемов при контроле, учете и мониторинге производства, образования отходов, выбросов и сбросов // Измерительная техника, № 2, 2018. С. 66-72.
100. Мигаль П.В., Медведевских С.В., Фирсанов В.А. Способ оценки неопределенности аттестованного значения многокомпонентного стандартного образца // Стандартные образцы, Т. 15, № 1, 2019. С. 5-13.

101. JCGM 101:2008 Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Propagation of distributions using a Monte Carlo method 2008. URL: https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_101_2008_E.pdf (дата обращения: 01.08.2019).
102. Jochen Vogl et al. CCQM-K72 Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes 2013. URL: https://www.bipm.org/utils/common/pdf/final_reports/QM/K72/CCQM-K72.pdf (дата обращения: 01.08.2019).