

■ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ / MODERN METHODS OF ANALYZING SUBSTANCES AND MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-2-27-36

УДК 543.61: 53.088

СОЗДАНИЕ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В РЕАКТИВАХ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ДЛЯ СИНТЕЗА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА

© М. А. Домбровская, Д. Г. Лисиенко, Е. Д. Кубрина

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»,

г. Екатеринбург, Российская Федерация

E-mail: margodomb@yandex.ru, ORCID: 6508251461

Поступила в редакцию 1 марта 2017 г., после доработки – 28 июня 2017 г.

Принята к публикации – 13 июля 2017 г.

Актуальность исследования. В статье обоснована необходимость разработки и аттестации методик анализа реактивов, применяемых для введения элементов в стандартные образцы состава, аттестуемые по процедуре приготовления.

Цель работы. Разработка и аттестация методик определения содержания основного компонента в реактивах, используемых для приготовления стандартных образцов состава.

Методы исследования. Гравиметрия, титриметрия, атомный эмиссионный спектральный анализ с дуговым возбуждением, атомный эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения, масс-спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов.

Результаты. Оценены характеристики погрешности результатов измерений, получены Свидетельства об аттестации методик, сведения внесены в Федеральный информационный фонд.

Ключевые слова: реактивы, реагенты-носители, методики измерений, концентрация основного компонента, тетраборат натрия, гидроксохлорид рутения, нитрат родия, перренат аммония, суспензия оксида кремния, погрешность, неопределенность измерений, стандартные образцы состава

Ссылка при цитировании:

Домбровская М. А., Лисиенко Д. Г., Кубрина Е. Д. Создание методик определения содержания основных компонентов в реактивах, используемых для синтеза стандартных образцов состава // Стандартные образцы. 2017. Т. 13. № 2. С. 27–36. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-2-27-36.

For citation:

Dombrovskaya M. A., Lisienko D. G., Kubrina E. D. Creating procedures for determining the content of main components in reagents used for synthesizing certified reference materials for composition. Standartnye obrazcy = Reference materials, 2017, vol. 13, no. 2, pp. 27–36. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-2-27-36 (In Russ.)

CREATING PROCEDURES FOR DETERMINING THE CONTENT OF MAIN COMPONENTS IN REAGENTS USED FOR SYNTHESIZING CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR COMPOSITION

© Margarita A. Dombrovskaya, Dmitriy G. Lisienko, Evgeniya D. Kubrina.

Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
Ekaterinburg, the Russian Federation
E-mail: margodomb@yandex.ru

Received – March 1, 2017; Revised – June 28, 2017
Accepted for publication – July 13, 2017

Actuality of the research. *The need for the development and validation of analysis methods of reagents used for the introduction of elements into reference materials, certified according to the procedure of preparation.*

The purpose. *Development and certification of methods for determining the content of the main component in the reagents used to prepare reference materials.*

Research methods. *Gravimetry, titration, atomic emission spectral analysis with arc excitation, atomic emission spectral analysis with inductively coupled plasma as an excitation source, mass spectral analysis with inductively coupled plasma as ion source.*

Results. *The characteristics of the error of the measurement results are estimated, the Certificates of Attestation of the methods are received, the information is included in the Federal Information Fund.*

Key words: methods of determination of the content of the main component, the error (uncertainty) of measurements, certified reference materials

Используемые в статье сокращения

АИЦ-РАЛ – аналитический испытательный центр –
Российская арбитражная лаборатория испытаний
материалов ядерной энергетики УрФУ
АЭ ДВ – атомно-эмиссионный спектральный анализ
с дуговым возбуждением
ГР – головной раствор аттестуемого элемента
ICP-MS – масс-спектральный анализ с индуктивно
связанной плазмой в качестве источника ионов;
ICP-OE – атомно-эмиссионный спектральный анализ
с индуктивно связанной плазмой в качестве источни-
ка возбуждения
МАЭС – линейный анализатор многоканальный
атомно-эмиссионных спектров
НСП – неисключенная систематическая погрешность
результата измерений
СКО – стандартное отклонение результата измерения
СО – стандартные образцы состава
УрФУ – ФГАОУ ВО «Уральский федераль-
ный университет имени первого Президента
России Б. Н. Ельцина»
ФГУП «УНИИМ» – ФГУП «Уральский научно-исследо-
вательский институт метрологии»

Abbreviations used in the article

AFC-RAL – Analytical Field Center – Russian Arbitration
Laboratory for Testing of Nuclear Engineering Materials,
UrFU
AE AE – atomic emission spectral analysis with arc
excitation
SS – stock solution of the element being certified
ICP-MS – inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OE – inductively coupled plasma atomic emission
spectrometry
MAES – multichannel linear analyzer of atomic emission
spectra
RSE – residual systematic error of the measurement result
SD – standard deviation of the measurement result
CRMs – certified reference materials for composition
UrFU – Federal State Autonomous Educational Institution
of Higher Education «Ural Federal University named after
the first President of Russia B. N. Yeltsin»
FGUP «УНИИМ» – Federal State Unitary Enterprise «Ural
Research Institute for Metrology»

Введение

Важным методом изготовления и аттестации СО состава является способ, основанный на комбинированной расчетно-экспериментальной процедуре в соответствии с МИ 1992 [1]. Данный метод хорошо зарекомендовал себя для создания СО чистых материалов, используемых в элементном анализе методами эмиссионной и (или) масс-спектрометрии при определении низких концентраций контролируемых элементов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1} \%$ [2, 3]. В аналитическом испытательном центре – Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики (АИЦ-РАЛ) УрФУ в реализованных вариантах этого метода технология изготовления СО предполагает введение соединений аттестуемых элементов преимущественно в виде растворов в матрицу специальной очистки с последующей термообработкой, измельчением и гомогенизацией. Для корректного осуществления расчетно-экспериментальной процедуры аттестации требуется установление массовой доли аттестуемых элементов в их реагентах – носителях. В виде таких реагентов могут быть использованы устойчивые химические соединения в виде химических реактивов, металлы или специальным образом приготовленные растворы с достаточно высокой концентрацией элемента. Стандартизованная методика определения содержания основного вещества в химических реактивах и особо чистых веществах ГОСТ 10398 [4] распространяется на ограниченный круг реагентов – носителей. При анализе металлов высокой чистоты массовую долю металла оценивают расчетом по разности: $(100 - \sum \text{контролируемых примесей}) \%$ [5, 6]. При этом перечень определяемых элементов охватывает только те примеси, содержание которых регламентировано в документах на марки металла. В связи с достаточно большим числом анализов в современных материалах и соответственно перечнем аттестуемых элементов в изготавливаемых СО необходимо совершенствование и/или разработка методик измерений состава используемых реагентов – носителей.

Экспериментальная часть – разработка методик измерений

Из-за того, что погрешность установления концентрации основного вещества в реагентах – носителях аттестуемых элементов является одной из компонент, формирующих погрешность аттестованного значения СО, предпочтительно использовать методы, характеризующиеся высокой точностью. В их число входят такие первичные методы, как гравиметрия и титриметрия [7].

При этом в зависимости от вида реагента – соединения (металл) в исходном состоянии или раствор, приготовленный из соединения, – были созданы две группы методик. В качестве прототипов методик использовали известные методики измерений, основанные на основных типах химических реакций, применяемых в аналитической химии [8–11].

В первую группу вошли методики анализа исходных соединений, таких как тетраборат натрия, раствор нитрата родия (III), гидроксохлорид рутения (IV) и перенат аммония.

Определение массовой доли тетрабората натрия (бора и натрия) в тетраборате натрия, массовой доли родия в растворе родия азотнокислого и рутения в гидроксохлориде рутения осуществлено методом гравиметрии. В методиках указаны условия получения гравиметрических форм, которые предполагали осуществление специальных операций. Так, подготовка тетрабората натрия к анализу требует обязательной перекристаллизации реактива для получения 10-водного кристаллогидрата, так как при хранении он подвергается дегидратации, теряя кристаллизационную воду [12]. Гравиметрической формой является безводный тетраборат натрия, который получают в результате прокалки исходного соединения при 800°C .

Для солей родия и рутения гравиметрическими формами являются металлы, условия получения которых требуют предварительного разложения солей в ходе термообработки на воздухе с последующим восстановлением поверхностных оксидных пленок в токе водорода при 600°C . В связи с повышенной летучестью исходного соединения при нагревании [13] требуется перевод гидроксохлорида рутения в нитрат добавлением азотной кислоты к водному раствору соли. С целью предотвращения окисления металлов и поглощения водорода при остывании охлаждение проводили в вакууме. По технологическим особенностям получения раствора родия азотнокислого и гидроксохлорида рутения в состав солей входят примеси металлов с достаточно высокой концентрацией, достигающей $(1,5\text{--}2)\%$. Для учета содержания примесей выполняли анализ растворов солей по стандартизованным методикам методом эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP OE) [14] и дуговым возбуждением (АЭ ДВ) [15]. Первая методика реализована на спектрометре Optima 2100 DV (Perkin Elmer, США) с включением в градуировочный раствор элементов, наличие которых возможно в анализируемом растворе. Для приготовления градуировочного раствора использовали СО растворов утвержденных типов, табл. 1.

Таблица 1. СО утвержденных типов, используемые для приготовления градуировочных растворов
 Table 1. Type approved reference materials used for preparing calibration solutions.

№ п/п	Производитель	Стандартный образец утвержденного типа
1	ООО «Центр стандартных образцов высокой чистоты» г. Санкт-Петербург*	ГСО 7205–95 СО состава водных растворов ионов титана (IV) ГСО 8086–94 СО состава водных растворов ионов молибдена (VI) ГСО 7998–93 СО состава водных растворов ионов меди ГСО 7854–2000 СО состава раствора ионов алюминия (42K) и др.
2	ООО «Уральский завод химреактивов» г. Верхняя Пышма**	ГСО 7254–96 СО состава раствора ионов железа (III) ГСО 7256–96 СО состава раствора ионов цинка ГСО 7257–96 СО состава раствора ионов хрома (VI) ГСО 7264–96 СО состава раствора ионов мышьяка (III) ГСО 7265–96 СО состава раствора ионов никеля ГСО 7266–96 СО состава раствора ионов марганца (II) ГСО 7267–96 СО состава раствора ионов ванадия (V) ГСО 7268–96 СО состава раствора ионов кобальта
3	ООО «Экохим» г. Санкт-Петербург	ГСО 7682–99 СО состава водного раствора ионов кальция и др.
4	АИЦ-РАЛ УрФУ г. Екатеринбург***	ГСО 8387–2003 СО состава раствора ионов тория (IV) ГСО 8388–2003 СО состава раствора ионов европия (III) ГСО 8389–2003 СО состава раствора ионов самария (III) ГСО 8390–2003 СО состава раствора ионов гадолиния (III) ГСО 8391–2003 СО состава раствора ионов диспрозия (III) ГСО 8392–2003 СО состава раствора ионов урана (VI) ГСО 8552–2004 СО состава раствора ионов гафния (IV) ГСО 8553–2004 СО состава раствора ионов празеодима (III) ГСО 8554–2004 СО состава раствора ионов ниобия (V) ГСО 8855–2007 СО состава раствора ионов рения (VII) ГСО 8856–2007 СО состава раствора ионов рутения (IV) ГСО 8857–2007 СО состава раствора ионов тантала (V) ГСО 8858–2007 СО состава раствора ионов циркония (IV) ГСО 8911–2007 СО состава раствора ионов циркония (IV) ГСО 8912–2007 СО состава раствора ионов церия (III)

* ООО «Центр стандартных образцов высокой чистоты» г. Санкт-Петербург // Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/2list.aspx?z=%D0%A6%D0%A1%D0%9E%D0%92%D0%92.

** ООО «Уральский завод химреактивов» // Росстандарт [сайт]. URL: Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/2list.aspx?z=%D0%A3%D0%97%D0%A5%D0%9F.

*** Аналитический испытательный центр – Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики УрФУ (АИЦ-РАЛ) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/2list.aspx?z=%D0%A3%D1%80%D0%A4%D0%A3

В качестве разбавителей применяли воду и кислоты специальной очистки. Вторая методика осуществлена на спектрометре PGS-2 («Карл

Цейсс Йена», ГДР) при возбуждении дуги переменного тока генератором «Везувий» (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск) и фотоэлек-

тронной регистрации спектров анализатором МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника», г. Новосибирск). Градуировку выполняли по СО состава графита и графитовых коллекторов микропримесей утвержденных типов, выпущенных АИЦ-РАЛ УрФУ:

- ГСО 4166–87/4171–87 (комплект СОГ-28)¹,
- ГСО 4519–89/4523–89 (МСО 1356:2007, СО КОМЕТ 0102-RU-2011 – комплект СОГ-21)²,
- ГСО 7751–2000 (МСО 1336:2007 – комплект СОГ-24)³,
- ГСО 8487–2003 (МСО 1337:2007 – комплект СОГ-37)⁴,
- ГСО 10777–2016 (комплект СОГ-30)⁵.

Массовую долю родия или рутения в анализируемом реактиве (C , %) вычисляли по формуле:

$$C = \left(\frac{M}{g} \cdot 100 - \sum_i c_i \cdot f_i \right), \quad (1)$$

где M – масса гравиметрической формы, г; g – навеска реактива, г; c_i – массовая доля (%) i -ой примеси в реактиве по результатам анализа, согласованным с паспортными данными на реактив; f_i – стехиометрический фактор, учитывающий химическую формулу соединений металлов-примесей, в виде которых они входят в гравиметрическую форму.

Определение массовой доли рения в перренате аммония выполнено по титриметрической методике. Метод основан на растворении реактива в воде, ионообменном замещении ионов NH_4^+ на ионы водорода, взаимодействии полученного раствора рениевой кислоты с карбонатом натрия, с последующим титрованием избытка карбоната натрия раствором серной кислоты. Конечную точку реакции титрования устанавливали

по изменению окраски индикатора – метилового оранжевого. Для установления концентрации титранта – серной кислоты – использовали ГСО 10450–2014⁶.

Вторая группа включала две гравиметрические методики определения массовой доли кремния в водно-этанольной суспензии и массовой доли металла в растворе его ионов.

Водно-этанольную суспензию с массовой долей кремния от 5,0 до 10,0 % (включительно), полученную взмучиванием мелкодисперсного оксида кремния контролируемой крупности, использовали для достижения достаточно высоких концентраций кремния в СО на уровне (0,1–0,15) % при минимально возможном объеме жидкой фазы [16]. Выделение фракции оксида с диаметром частиц не более 10 мкм проводили методом седиментации [17]. В методике приведены условия получения гравиметрической формы – оксида кремния. Массовую долю кремния вычисляли с использованием гравиметрического фактора [18]. Правильность методики подтверждает сравнение исходных масс емкостей (платиновых чашек), в которых выполняли анализ, с их массой после отгонки SiF_4 . Разница масс должна быть не более 0,0002 г, то есть не превышать предел допускаемой погрешности взвешивания при поверке для весов специального класса точности по ГОСТ Р 53228 [19].

Разработка гравиметрической методики определения массовой доли большой группы металлов (редкоземельных, иттрия, скандия, лантана, циркония, гафния, тория и урана) в растворах их ионов связана с расширением перечня СО утвержденных типов, изготавливаемых в АИЦ-РАЛ. Обоснованием круга определяемых компонентов является устойчивость ионного состояния перечисленных элементов в растворе и достаточно простые общие условия образования и получения гравиметрической формы в виде оксида. Для подавляющего большинства приготавливаемых СО состава растворов процедура синтеза основана на получении ГР с концентрацией аттестуемого элемента в 40–50 раз больше чем в растворе готового образца и гравиметрическом разбавлении ГР фоновым раствором [20]. При определении содержания металла в ГР массовая доля его ионов должна находиться в диапазоне от 40 до 50‰ при условии, что растворенный реагент является реактивом квалификации «чистый для анализа», «химически чистый» или «особо чистый». Такими со-

¹ ГСО 4166–87/4171–87 СО СОСТАВА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ (комплект СОГ-28) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=%D0%93%D0%A1%D0%9E%204166-87/4171-87.

² ГСО 4519–89/4523–89 СО состава графита (комплект СОГ-21) Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=%D0%93%D0%A1%D0%9E%204519-89/4523-89.

³ ГСО 7751–2000 СО состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-24) Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=%D0%93%D0%A1%D0%9E%207751-2000.

⁴ ГСО 8487–2003 СО состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-37) Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=%D0%93%D0%A1%D0%9E%208487-2003.

⁵ ГСО 10777–2016 СО состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-30) Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=%D0%93%D0%A1%D0%9E%2010777-2016.

⁶ ГСО 10450–2014 СО массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na_2CO_3 СО УНИИМ) // Росстандарт [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=%D0%93%D0%A1%D0%9E%2010450-2014.

единениями являются нитраты редкоземельных элементов: церия, празеодима, неодима, самария, европия, гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, иттербия, лютеция; иттрия; тория и урана, а также оксиды-дихлориды гафния и циркония. Массовую долю металла в ГР (C , %) рассчитывали с учетом содержания примесных элементов, которые устанавливали по ГОСТам [14, 15]:

$$C = \frac{M}{m_p \cdot (f_M + \sum C_i^M f_i / 100)} \cdot 1000, \quad (2)$$

где M – масса гравиметрической формы – смеси оксидов, г; m_p – навеска анализируемого раствора (дозирование растворов гравиметрическим способом характеризуется меньшей погрешностью, чем волюмометрическое), г; C_i^M – массовая доля i -примеси относительно аттестуемого элемента по результатам анализа, %; f_M , f_i – факторы пересчета оксида на элемент для аттестуемого элемента и примесей соответственно ($f = M_o / (k \cdot M_s)$, M_o и M_s – молярная масса оксида и элемента соответственно, г/моль; k – стехиометрический коэффициент, равный количеству элемента в молекуле оксида).

Необходимость определения содержания примесей в ГР обусловлена особенностями дальнейшего использования материалов синтезируемых СО. В частности, применение СО для приготовления многокомпонентных градуировочных растворов в методах ICP-OE или ICP-MS обязательно требует учета общего состава таких растворов, который трудно прогнозировать и контролировать при отсутствии сведений о чистоте исходного соединения.

Обсуждение результатов – оценивание погрешности (неопределенности) методик

Общий подход по выделению и оцениванию значений составляющих характеристики погрешности результата анализа основан на алгоритмах, приведенных в ГОСТ Р 8.736 [21]. При обработке результатов измерений рассчитывали СКО, характеризующие их рассеяние, что аналогично вычислению значений стандартной неопределенности типа А [22]. Значение стандартной неопределенности типа В эквивалентно стандартному отклонению НСП результата измерений [23]. Конкретное численное значение показателя точности устанавливали в ходе применения методик. Переход от СКО к значениям погрешности осуществлен с учетом объема выборки и наиболее часто наблюдаемого характера распределения результатов анализа и их погрешности [23, 24], что позволяет присвоить зна-

чения соответствующих квантилей (K) коэффициентам охвата при расчете расширенной неопределенности. Это дает возможность охарактеризовать результаты анализа совпадающими значениями погрешности и неопределенности при выбранном уровне доверительной вероятности $P=0,95$.

Для минимизации погрешности измерений все разработанные методики реализовывали в условиях повторяемости. Уменьшение случайной погрешности достигали выполнением не менее 5 параллельных определений (N).

Границы случайной погрешности результата ($\pm \varepsilon$, % или %) вычисляли по формуле:

$$\varepsilon = \pm t_{P,N} \cdot S_{\bar{C}}, \quad (3)$$

где $t_{P,N}$ – коэффициент Стьюдента при двусторонней доверительной вероятности 0,95 и числе результатов N ; $S_{\bar{C}}$ – стандартное отклонение, характеризующее случайные погрешности измерения среднего значения ($\bar{C}$) массовой доли аттестуемого элемента в анализируемом реагенте или растворе (% или %), равное:

$$S_{\bar{C}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \cdot \sum_{k=1}^N (C - \bar{C})^2}. \quad (4)$$

Границы НСП результата измерений массовой доли определяемого компонента в гравиметрических методиках (θ_c) для водно-этанольной суспензии оксида кремния и тетрабората натрия обусловлены погрешностью измерения массы гравиметрической формы и навески исходного препарата и были рассчитаны как

$$\theta_c = \pm \sqrt{\bar{C}^2 \cdot \delta_c^2} / 100, \quad (5)$$

где $\delta_c^2 = \delta_M^2 + \delta_g^2$ – относительная погрешность взвешивания (%), включающая относительные погрешности измерения массы гравиметрической формы M ($\delta_M = 100\Delta/M$) и исходной навески g ($\delta_g = 100\Delta/g$), Δ – абсолютная погрешность отбирания навесок на весах, г.

В случаях анализа гидроксохлорида рутения, раствора родия азотнокислого и головных растворов относительная НСП (δ_c , %) включает кроме погрешностей взвешивания еще и погрешность установления примесного состава анализируемого объекта. Относительную погрешность результата измерения массовой доли i -той примеси в растворе C_i^M (%), выраженную в долях, (δ_i) принимали равной 0,5; для элементов с содержанием ниже предела обнаружения методики $C_{i\text{ПО}}^M$, которые не учитывали при расчете концентрации аттестуемого элемента, δ_i принимали равной 1, при $C_i^M = C_{i\text{ПО}}^M/2$.

Таким образом, границы относительной НСП вычисляли по формуле:

$$\delta_C^2 = \pm 1,1^2 \cdot \left[\delta_M^2 + \delta_{g(p)}^2 + \sum (\delta_i C_i^M f)^2 \right], \quad (6)$$

где $\delta_{g(p)}$ – относительная погрешность измерения массы исходного соединения или раствора, %; f – фактор пересчета для примесного компонента к его оксиду, который можно принять для подавляющего большинства элементов Периодической системы равным 1,2, вычисление точного значения фактора смысла не имеет, так как существенно не изменит значение погрешности.

Границы НСП результата в титриметрической методике ($\pm \theta_C$, %) при доверительной вероятности $P=0,95$ рассчитывали в соответствии с законом накопления погрешностей на основе анализа составляющих компонент или по условиям формирования бюджета неопределенности:

$$\theta_C = \pm 1,1 \sqrt{\theta_{uc}^2 + \bar{C}^2 (\delta_{uc}^2 + \delta_{kc}^2)} \quad (7)$$

$$\theta_{uc}^2 = \left(C \frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \left(\frac{M}{m} \right)^2 \left[\left(\frac{2A}{M_o} \Delta m \right)^2 + \left(\frac{2m_o}{M_o} \Delta A \right)^2 + \left(\frac{V}{10} \Delta C_{\kappa} \right)^2 + \left(\frac{C_{\kappa}}{10} \Delta V \right)^2 \right], \quad (8)$$

где θ_{uc} – инструментальная погрешность измерений, обусловленная использованными средствами измерений, СО и растворами титрантов, %;

m, m_o – навески перрената аммония и карбоната натрия соответственно, г;

M, M_o – молярные массы перрената аммония и карбоната натрия соответственно, г/моль;

Δm – абсолютная погрешность отбора навески пробы и СО, г;

A – аттестованное значение массовой доли карбоната натрия в СО утвержденного типа, %;

ΔA – абсолютная погрешность аттестованного значения СО, %;

ΔC_{κ} – погрешность установления молярной концентрации эквивалента C_{κ} рабочего раствора серной кислоты, моль/дм³;

V – объем раствора серной кислоты, пошедший на титрование, см³;

ΔV – погрешность измерения объема серной кислоты бюреткой, см³;

δ_{kc} – значение относительной химической составляющей погрешности процедуры титрования, обуслов-

ленное различием конечной точки титрования и точки эквивалентности [25], доли;

δ_{kc} – значение относительной капельной составляющей погрешности процедуры титрования, определяемое объемом капли, формируемой бюреткой [26], доли.

Суммарное стандартное отклонение результата анализа (S_{Σ}) во всех методиках рассчитывали по формуле:

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\frac{\theta_C^2}{3,6} + S_C^2}. \quad (9)$$

Границы погрешности значения массовой доли определяемого компонента ($\pm \Delta \bar{C}$, %) при двусторонней доверительной вероятности $P=0,95$ находили как

$$\pm \Delta \bar{C} = \pm K \cdot S_{\Sigma}, \quad (10)$$

где K – квантильный коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической составляющих погрешности измерений

$$K = \frac{\varepsilon + \theta_C}{S_C + \sqrt{\frac{\theta_C^2}{3,6}}}. \quad (11)$$

В соответствии с рекомендациями [27] обработкой большого числа результатов измерений (не менее 20) оценены приписанные значения показателей прецизионности: относительных стандартных отклонений повторяемости и промежуточной прецизионности ($\sigma_{r(R)}$). Показатель правильности результатов установлен как границы относительной НСП ($\pm \delta_{ncn}$) [21, 27, с. 41]. Значения этих характеристик и показателя точности результатов в виде предельного значения оценки относительной погрешности ($\pm \delta_{jt}$) приведены в табл. 2. Для всех методик при регламентированном числе результатов измерений (не менее 5) значения случайной составляющей погрешности оказываются меньше НСП, а оценка относительной погрешности результата не превышает 1 %. Это отвечает требованиям, предъявляемым к показателям точности методик установления содержания основного компонента (элемента) в соединениях, которые применяют для приготовления СО состава.

Такое соотношение составляющих погрешности требует тщательного выделения всех компонент НСП и оценивания их значений. Обоснованность алгоритмов установления характеристик погрешности в разработанных методиках подтверждает согласованность полученных значений показателей точности с соответствующими характеристиками титриметрической

Таблица 2. Значения показателей повторяемости (промежуточной прецизионности), правильности и точности разработанных методик измерений при доверительной вероятности $P=0,95$

Table 2. Values for repeatability (intermediate precision), trueness and accuracy of developed measurement procedures with the level of confidence $P=0,95$

Объект анализа	Диапазон измерений массовой доли компонента, % (‰)	Определяемый компонент	Метрологические характеристики		
			Относительное стандартное отклонение повторяемости (промежуточной прецизионности) $\sigma_{r(R)}, \%$	Границы относительной НСП $\pm \delta_{нсп}, \%$	Границы относительной погрешности результата $\pm \delta_{л}, \%$
Водно-этанольная суспензия SiO_2	от 5 до 10 вкл.	Si	0,3	0,4	0,5
Натрий тетраборнокислый 10-водный	от 52,3 до 53,3 вкл.	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (B, Na)	0,08	0,10	0,20
Рутения (IV) гидроксохлорид	от 90 до 100 вкл. (от 40 до 50 вкл.)	RuOHCl_3 (Ru)	0,29	0,7	0,8
Раствор родия (III) азотнокислого	от 50 до 100 вкл. (‰)	Rh	0,4	0,6	0,8
Перренат аммония	от 99,0 до 100,0 вкл.	NH_4ReO_4	0,3	0,7	0,9
Растворы металлов	от 40 до 50 вкл. (‰)	Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc, La, Th, U, Zr, Hf	0,3	0,4	0,5

методики комплексонометрического определения содержания основного вещества в соединениях металлов по ГОСТ 10398 [4].

Выводы

Разработаны методики измерений, основанные на применении первичных методов анализа и предназначенные для определения содержания основного компонента в реагентах-носителях аттестуемых элементов при синтезе СО состава. Приписанные значения границ относительной погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ для всех методик не превысили 1 %. Методики аттестованы ФГУП «УНИИМ», сведения внесены в Федеральный информационный фонд. Создание

методик, установление их метрологических характеристик обеспечивает высокую надежность оценок погрешности аттестованных значений массовой доли компонентов в стандартных образцах состава, синтезируемых с использованием широкого круга реагентов-носителей.

Благодарности

Авторы искренне благодарят рецензентов и редактора за высоко профессиональное и благожелательное отношение, проявленное при подготовке материалов к опубликованию.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. МИ 1992–98 ГСИ. Метрологическая аттестация стандартных образцов состава веществ и материалов по процедуре при приготовления. Основные положения. Екатеринбург, 1998. 11 с.

REFERENCES

1. MI 1992–98 State system for ensuring the uniformity of measurements. Metrological certification of reference materials of composition of substances and materials for preparation procedure. Main principles. Ekaterinburg, 1998, 11 p. (In Russ.)

2. Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение // Аналитика и контроль, 2005, Т. 9, № 3. С. 285–294.
3. Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Музгин В. Н. Особенности разработки стандартных образцов для метрологического обеспечения методов определения примесей в урановых материалах. // Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М., 2007. Т. 4. С. 178.
4. ГОСТ 10398–76 Реактивы и особо чистые вещества. Комплекс онометрический метод определения содержания основного вещества. М.: Изд-во стандартов, 1988. 30 с.
5. ГОСТ 11069–2001 Алюминий первичный. Марки. Минск: Изд-во стандартов, 2004. С. 2.
6. ГОСТ 13099–2006 Иридий. Марки. М.: Стандартиформ, 2007. С. 2.
7. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартиформ, 2016. 61 с.
8. Коростелев В. В. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977. 400 с.
9. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. Ч. 2. М.: Мир. 1969. 399 с.
10. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Редкоземельные элементы и иттрий / Серия: Аналитическая химия элементов М.: Наука, 1966. 380 с.
11. Основы аналитической химии Т. 1. / Под ред. Ю. А. Золотова М.: Высшая школа, 1999. С. 117–130.
12. ГОСТ 4199–76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10–водный. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1988. 14 с.
13. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1997. 480 с.
14. ГОСТ Р 55845–2013 Реактивы и особо чистые вещества. Определение примесей химических элементов атомно–эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой. М.: Стандартиформ, 2014. 20 с.
15. ГОСТ 27566–87 Вещества особо чистые. Метод атомно–эмиссионной спектроскопии для определения примесей химических элементов в жидкофазных веществах. М.: Изд-во стандартов, 1988. 9 с.
16. Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Кубрина Е. Д., Варкентин Н. Я. Синтез материалов и оценка метрологических характеристик стандартного образца состава фторцирконата калия. // Стандартные образцы, 2016. № 3. С. 47–58.
17. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1974. 280 с.
18. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 45.
2. Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A. Certified reference materials of graphite collector of microimpurities: synthesis, certification, application. Analitika i kontrol, 2005, vol. 9, no. 23, pp. 285–294. (In Russ.)
3. Lisiyenko D. G., Dombrovskaya M. A., Muzgin V. N. Development features of certified reference materials for metrological assurance of impurities determination methods in uranium materials // Abstracts XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moscow, 2007. Vol. 4. 178 p. (In Russ.)
4. GOST 10398–76 Reagents and super pure substances. Complexonometric method for determination of basic matter content. Moscow, Standartinform Publ., 1988. 30 p. (In Russ.)
5. GOST 11069–2001 Primary aluminium. Grades. Minsk, Publ. standartov, 2004, p. 2. (In Russ.)
6. GOST 13099–2006 Iridium. Marks. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 2 p. (In Russ.)
7. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Moscow, Standartinform Publ., 2016, 61 p. (In Russ.)
8. Korostelev V. V. Reagents and solutions in metallurgical analysis. Moscow: Metallurgiya, 1977. 400 p. (In Russ.)
9. Bimish F. Analytical chemistry of precious metals. Vol. 2. Moscow: Mir 1969. 399 p. (In Russ.)
10. Ryabchikov D. I., Ryabukhin V. A. Rare earth elements and yttrium. Series: Analytical Chemistry of Elements. Moscow: Science, 1966. 380 p. (In Russ.)
11. Zolotov Yu. A. Fundamentals of Analytical Chemistry. Vol. 1. Moscow: High school, 1999, pp. 117–30. (In Russ.)
12. GOST 4199–76 Reagents. 10–aqueous sodium tetraborate. Specifications. Moscow, Publ. standartov, 1988. 14 p. (In Russ.)
13. Lidin R. A., Molochko V. A., Andreyeva L. L. Chemical properties of inorganic substances. Moscow, Chemistry, 1997. 480 p. (In Russ.)
14. GOST R 55845–2013 Reagents and high purity substances. Determination of impurities of chemical elements by atomic–emission spectrometry with inductively coupled plasma. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 20 p. (In Russ.)
15. GOST 27566–87 Superpure substances. Method of atomic emission spectroscopy for determination of chemical elements impurities in liquid-phase substances. Moscow, Publ. standartov, 1988. 9 p. (In Russ.)
16. Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A., Kubrina E. D., Varkentin N. Ya. Synthesis and evaluation of metrological characteristics of potassium fluorozirconate certified reference material. Standartnye obrazcy=Reference materials, 2016, no. 3, pp. 47–60. (In Russ.) DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-47-60.
17. Kouzov P. A. Basic principles of the analysis of particle size of industrial dusts and grinded materials. Ltningrad, Chemistry, 1974, 280 p. (In Russ.)
18. Lurye Yu. Yu. Handbook of Analytical Chemistry. Moscow. Chemistry, 1989, 45 p. (In Russ.)

19. ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Ч. 1. Метрологические и технические требования. Испытания. М.: Стандартиформ, 2010. С. 23.
20. Лисиенко Д. Г., Домбровская М. А., Лисиенко М. Д. Стандартные образцы состава растворов ионов металлов для градуировки приборов с индуктивно связанной плазмой. // Стандартные образцы, 2010. № 3. С. 45–56.
21. ГОСТ Р 8.736-2011 ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Общие положения. М.: Стандарты, 2012. 20 с.
22. ГОСТ Р 54500.3–2011 Руководство ИСО/МЭК 98–3:2008 Неопределенность измерения. Ч. 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартиформ, 2012. 107 с.
23. ПМГ 96–2009 ГСИ. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления. М.: Стандартиформ, 2010. 21 с.
24. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1. Основные положения и определения. М.: Изд–во стандартов, 2002. 23 с.
25. Индикаторы. Т. 1. / Под ред. Э. Бишоп М.: Мир. 1976. С. 74.
26. Алексеев В. Н. Количественный анализ. М.: Госхимиздат, 1963. С. 232.
27. РМГ 61–2010 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартиформ, 2012. 54 с.
19. GOST R 53228–2008 Non–automatic weighing instruments. Part 1. Metrological and technical requirements. Tests. Moscow, Standartinform Publ., 2010, p. 23. (In Russ.)
20. Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A., Lisienko M. D. Certified reference materials for composition of metal ion solutions for calibration of instruments with inductively coupled plasma. Standartnye obrazcy=Reference materials, 2010, no. 3, pp. 45–56. (In Russ.).
21. GOST R 8.736-2011 State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 20 p. (In Russ.)
22. GOST R 54500.3–2011 Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 107 p. (In Russ.)
23. PMG 96–2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Results and characteristics of measurement quality. Submission forms. Moscow: Standartinform, 2010, 21 p. (In Russ.)
24. GOST R ISO 5725-1-2002 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1. General principles and definitions. Moscow, Standartinform, 2002, 23 p. (In Russ.)
25. Bishop E. Indicators. Vol. 1. Moscow, Mir, 1976, p. 74. (In Russ.)
26. Alekseyev V. N. Quantitative analysis. Moscow, Goskhimizdat, 1963, p. 232. (In Russ.)
27. RMG 61–2010 State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. Standartinform, 2012, 54 p. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Домбровская Маргарита Адамовна – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов анализа физико-технологического института УрФУ, руководитель группы АИЦ – Российской арбитражной лаборатории испытаний материалов ядерной энергетики УрФУ. Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21
e-mail: m.a.dombrovskaya@urfu.ru
ORCID: 6508251461

Лисиенко Дмитрий Георгиевич – кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химических методов анализа физико-технологического института УрФУ, директор АИЦ – Российской арбитражной лаборатории испытаний материалов ядерной энергетики УрФУ. Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21
e-mail: d.g.lisienko@urfu.ru

Кубрина Евгения Дмитриевна – старший инженер кафедры физико-химических методов анализа физико-технологического института УрФУ. Российская Федерация, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21
e-mail: lis-dg@yandex.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Margarita A. Dombrovskaya – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical and Chemical Analysis, Institute of Physics and Technology, UrFU Head of AFC – Arbitration Laboratory for Testing of Nuclear Engineering Materials.
21 Mira St., Ekaterinburg, 620002, the Russian Federation
e-mail: m.a.dombrovskaya@urfu.ru
ORCID: 6508251461

Dmitriy G. Lisienko – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical and Chemical Analysis, Institute of Physics and Technology, UrFU, Director of AFC – Arbitration Laboratory for Testing of Nuclear Engineering Materials.
21 Mira St., Ekaterinburg, 620002, the Russian Federation
e-mail: d.g.lisienko@urfu.ru

Evgeniya D. Kubrina – Senior Engineer, Department of Physical and Chemical Analysis, Institute of Physics and Technology, UrFU.
21 Mira St., Ekaterinburg, 620002, the Russian Federation
e-mail: lis-dg@yandex.ru