

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

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-51-61
УДК 54.062;546.49-121

О РАЗРАБОТКЕ РЕФЕРЕНТНОЙ МЕТОДИКИ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ РТУТИ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

© И. Б. Максакова, В. В. Смирнов, А. И. Крылов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru, ORCID 0000-0002-9461-3419

Поступила в редакцию 15 января 2019 г., после доработки – 11 февраля 2019 г.
Принята к публикации – 14 февраля 2019 г.

Для аттестации газовых смесей в диапазоне низких (10^{-3} - 10^{-8} г/м³) концентраций ртути нами разработан и апробирован обеспеченный прослеживаемостью способ измерений массовой концентрации ртути в газовых средах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП/МС). В основу предлагаемого способа положена схема, предусматривающая градуировку масс-спектрометра по насыщенным парам (физическая константа) чистой металлической ртути, дозируемым напрямую в поток газа-носителя – аргона для плазмы. Несомненным преимуществом данного способа является его применимость к различным газам и газовым смесям, что позволяет имитировать любую матричную среду, влияющую на результаты измерений содержания ртути при анализе другими методами. На этой основе разработана и аттестована «Методика измерений массовой концентрации ртути в бинарных газовых смесях методом ИСП/МС». Диапазон измерений массовой концентрации ртути от 0,03 до 1000 мкг/м³, относительная расширенная неопределенность измерений U – 4%.

Ключевые слова: ртуть, атомно-абсорбционная спектрометрия, методика измерений, масс-спектрометрия с ИСП, генератор паров ртути, прослеживаемость

Ссылка при цитировании:

Максакова И. Б., Смирнов В. В., Крылов А. И. О разработке референтной методики для обеспечения прослеживаемости измерений ртути в газовых средах // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 2. С. 51–61. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-51-61>.

For citation:

Maksakova I. B., Smirnov V. V., Krylov A. I. To reference method development for traceability of measurements of the mercury content in gaseous media. Reference materials. 2019; 15 (2): 51–61. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-51-61> (In Russ.).

ON REFERENCE METHOD DEVELOPMENT FOR TRACEABILITY OF MEASUREMENTS OF THE MERCURY CONTENT IN GASEOUS MEDIA

Irina B. Maksakova, Vadim V. Smirnov, Anatoliy I. Krylov

D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russia
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru, ORCID 0000-0002-9461-3419

Received – 15 January, 2019. Revised – 11 February, 2019.

Accepted for publication – 14 February, 2019.

To certify gas mixtures in the range of low (10^{-3} - 10^{-8} g/m³) mercury concentrations, we have proposed and tested a traceable method for measuring the mass concentration of mercury in gaseous media by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). The proposed method is based on a scheme that provides for the mass spectrometer calibration for saturated vapors (physical constant) of pure metallic mercury, dosed directly into the carrier gas stream – argon. The undoubted advantage of this method is its applicability to various gases and gas mixtures, which allows you to simulate any matrix medium that affects the measurement results of mercury content when analyzed by other methods. On this basis, «Methods of measuring the mass concentration of mercury in binary gas mixtures by ICP/MS» were developed and certified. The measurement range of mercury mass concentration is from 0,03 to 1000 µg/m³, the relative expanded uncertainty of measurements U – 4%.

Keywords: mercury, atomic absorption spectrometry, measurement procedure, ICP-mass-spectrometry, vapor mercury generator, traceability

Введение

Ртуть из-за ее токсикологических свойств относится к категории важнейших опасных загрязнителей окружающей среды, а из-за ее коррозионной активности – к категории критичных компонентов многих технологических циклов, что обуславливает особое внимание к выполнению измерений содержания как самой ртути, так и ее производных в самых разнообразных объектах [1]. К настоящему времени создан целый ряд средств измерений – как стационарных универсальных (более 50 наименований [2]), так и специализированных переносных (см., например, анализатор ртути РА-915М [2]), способных выполнять измерения с необходимой чувствительностью и селективностью. Разработаны многочисленные методики измерений массовой концентрации (или доли) ртути в различных средах [3]. Таким образом, значительную часть химико-аналитических проблем определения ртути в различных объектах можно было бы считать к настоящему времени решенными.

Что же касается метрологического обеспечения измерений содержания ртути, то здесь ситуация не столь однозначная. Так, для поверки (или калибровки) средств измерений и построения градуировочных ха-

рактеристик при проведении измерений обычно используются растворы солей ртути. Существует достаточно широкий спектр соответствующих стандартных образцов, например, 6 типов стандартных образцов утвержденных типов, выпускаемых в России, SRM 3133 производства NIST, 108623 Mercury ICP standard производства Merck [6]. Стоит отметить также стандартные образцы «матричного» типа, выпускаемые как в России [4], так и в других странах, например, SRM 2682c – Subbituminous Coal (Nominal Mass Fraction 0.1 mg/kg Mercury) [5]), которые применяют для валидации методик. Все указанные стандартные образцы обеспечены надлежащей прослеживаемостью. Таким образом, выполняемые с их использованием измерения следует относить к категории международно признаваемых.

Однако если говорить о газовых средах, обеспечение прослеживаемости измерений напрямую к чистому веществу (как в случае со стандартными газовыми компонентами) становится затруднительным или невозможным. В первую очередь это обусловлено чрезвычайно низкими нормативами содержания ртути в газовых средах, требующими создания соответствующих аттестованных газовых смесей, что в свою очередь, сопряжено со значительными методическими и техническими проблемами. До настоящего времени тради-

ционно для контроля газовых сред (воздух, природный газ и т. д.) использовали косвенный метод калибровки и градуировки анализаторов ртути с помощью водного раствора ионов ртути и так называемого метода «холодного пара» [7].

Таким образом, для повышения достоверности аттестации парогазовых смесей, получаемых из генераторов или источников микропотока, целесообразны разработка альтернативных методических подходов, изучение их метрологических характеристик и отработка на этой основе методики или референтной методики измерений содержания ртути в газовых средах. В свою очередь реализация такой схемы гарантировала бы также и достижение прямой прослеживаемости выполняемых измерений содержания ртути в газовых средах непосредственно к чистому веществу – ртути или к физической константе.

Материалы и методы

Реактивы:

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная; ГОСТ Р 52501 (ISO 3696:1987) Вода для лабораторного анализа (деионизированная); ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты; ГОСТ 4204–77 (СТ СЭВ 3856–82) Реактивы. Кислота серная; ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый; ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись; Ртуть металлическая (марка Р1, чистота 99,999 %) по ГОСТ 4658–73 Ртуть; ГОСТ 4159–79 Реактивы. Йод; Аммония йодид, ч. по ГОСТ 3764–64 Аммоний йодистый; н-Пентан ТУ 6П–37; Аргон газообразный высокой чистоты по ГОСТ 10157–2016 Аргон газообразный и жидкий; Гелий газообразный, высокой чистоты ТУ 0271–001–45905715; Метан с содержанием основного компонента не менее 99,9 % ТУ 51–841; Азот газообразный по ГОСТ 9293–74 (ИСО 2435–73) Азот газообразный и жидкий; Воздух по ГОСТ 17433–80 (СТ СЭВ 1704–79) Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности; Силикагель 60 (0,2–0,5 мм) фирмы Merck № 101908; Стекловолокно или стеклянная вата фирмы Supelco № 104086; Уголь активированный древесный по ГОСТ 6217–74 Уголь активный древесный дробленый; Уголь активированный Norit RBHG ТВ 71/03–03, ГСО 7440–98 Стандартный образец состава раствора ионов ртути (номинальное значение массовой концентрации 1 г/дм³, погрешность ± 1 %).

Материалы и вспомогательное оборудование:

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ ГОСТ 29227, ГОСТ 29169,

ГОСТ 1770; Мерный цилиндр вместимостью 100 см³ ГОСТ 1770; Дозаторы пипеточные одноканальные ДПОП 1 мкл – 10 мл ТУ 9443–007–33189998; Шприцы для газовой хроматографии вместимостью (1–100) мм³ фирмы Hamilton, модель Microliter 701; Стеклянные шприцы, объем (1–100) см³, производитель FORTUNA OPTIMA; Весы лабораторные ГОСТ Р 53228; Термостат водяной ВИС-Т-01 ТУ 4215–0 11–44229117; Генератор термодиффузионный ТДГ-01; Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498–90 с ценой деления 0,1 и пределами абсолютной погрешности ±0,2 °С.

Основное оборудование и режимы измерений:

Анализатор ртути РА 915М с приставкой РП-91НГ. Режимы работы анализатора: кювета – многоходовая; расход воздуха – 4,0 дм³/мин; объем восстановительного раствора – 4,0 см³; объем раствора подготовленной пробы – 5,0 см³.

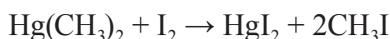
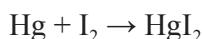
Масс-спектрометр с ионизацией в индуктивно связанной плазме «Agilent 8800» (далее ИСП/МС). Режимы работы масс-спектрометра: режим сканирования – одиночный квадруполь; мощность РЧ – 1550 Вт; Расстояние до конуса – 8,0 мм; газ носитель – 0,80 дм³/мин, температура распылительной камеры – 2 °С, газ разбавитель – 0,28 дм³/мин; Регистрируемые массы – 199, 200, 201, 202.

Результаты и их обсуждение:

На первом этапе работы были исследованы метрологические характеристики и рассмотрена возможность их улучшения для наиболее широко применяемого метода измерения ртути атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) «холодного пара» [8, 9]. Общая схема анализа включает улавливание соединений ртути в подходящий поглотитель, последующее их восстановление до элементарной ртути и ее определение методом ААС. В аттестованных методиках измерений, реализующих метод «холодного пара», включенных в Федеральный информационный фонд [3] (например, ФР.1.31.2017.27295, ФР.1.31.2016.23824, ФР.1.31.2016.22703, ФР.1.31.2013.14986 и др.), а также в существующих нормативных документах, например, ISO 6978 [9], ГОСТ 28726 [10] и др., описаны различные варианты улавливания и деструкции связанных органических и неорганических форм ртути с переводом их в аналитически определяемые формы. Так, например, известно, что в качестве восстановителей растворенной ртути в методе «холодного пара» кроме широко используемого хлорида олова SnCl₂ и боргибрида натрия NaBH₄ [11] применяются также сульфат

олова SnSO_4 [12], станнит натрия [13], аскорбиновая кислота [14], хлорид германия GeCl_2 , хром (II), гидразинборан, гидрохинон, сернокислый гидроксилламин, диметиламиноборан, диоксималеиновая кислота, глицерин, муравьиная кислота [15, 16], а также комбинированные восстановители на основе вышеупомянутых реагентов [15].

В результате проведенного анализа перечисленных литературных данных для улавливания ртути из газовой среды в наших экспериментах был выбран способ, основанный на реакции взаимодействия йода, нанесенного на сорбент, со свободной (атомарной) и связанной (в виде органического комплекса) ртутью, согласно приведенным ниже реакциям:



Последующие стадии процедуры включали перевод отобранной пробы в раствор и определение ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара». Процедуры отбора и подготовки проб к измерениям выполнены в соответствии с [9]. Метод «холодного пара» предполагает восстановление катионов ртути в подготовленной пробе до атомарного состояния с последующим измерением интегрального значения

оптической плотности (площади пика абсорбции) паров ртути в кювете атомно-абсорбционного спектрометра, имеющего систему коррекции неселективного ослабления излучения. Проведенные нами ранее исследования [17] показали, что раствор SnCl_2 в щелочной среде, применяемый в настоящей работе, более полно восстанавливает ртуть по сравнению с растворами NaBH_4 в щелочной среде и SnCl_2 в кислой среде.

Таким образом, при выбранном алгоритме проведения измерений общая схема выполнения анализа будет выглядеть так, как представлено на рис. 1. Следующими шагами стали формирование перечня основных источников неопределенности, экспериментальная оценка вклада каждого из них и расчет бюджета неопределенности измерений в целом. На основе представленной схемы (рис. 1) была составлена диаграмма причинно-следственных взаимосвязей для формирования бюджета неопределенностей к предлагаемой методике измерений, которая приведена на рис. 2.

При анализе полученной диаграммы в качестве основных факторов, оказывающих влияние на результаты измерений массовой концентрации ртути в газовой смеси, выделены следующие:

- измерение объема отобранной пробы;
- чистота используемых реактивов и материалов;



Рис. 1. Схема методики измерений массовой концентрации ртути в газовых смесях методом ААС «холодного пара»

Fig. 1. Method scheme for measuring mercury mass concentration in gas mixtures using «cold vapor» AAS

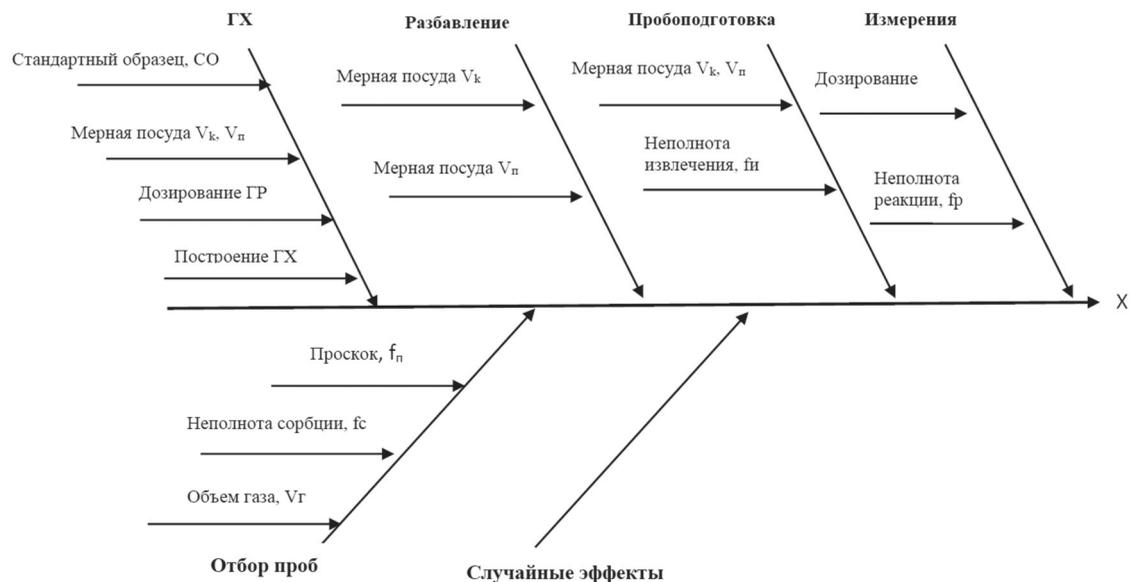


Рис. 2. Диаграмма «причина-следствие» получения результата измерений массовой концентрации ртути в газовых смесях методом ААС «холодного пара»

Fig. 2. Cause-effect diagram of obtaining the result of measuring mercury mass concentration in gas mixtures using «cold vapor» AAS.

- полнота сорбции ртути сорбентом на основе йода;
- полнота протекания реакции восстановления;
- погрешность используемой мерной посуды;
- градуировка анализатора;
- разброс результатов параллельных определений (СКО).

В результате проведения экспериментальных работ был оценен вклад каждого из перечисленных факторов. Так, вклад в неопределенность от измерения объема отобранной пробы определялся погрешностью газового счетчика и составлял 2%. Разброс значений содержания ртути в холостой пробе находился в диапазоне от 0,010 мкг/дм³ до 0,05 мкг/дм³ и также учитывался при измерении ртути в растворе. Низкая воспроизводимость сорбции и полноты протекания реакции восстановления до элементарной ртути учитывалась при оценке разброса результатов измерений (u_A). При определении данного вклада был использован термодиффузионный генератор ТДГ-01 и источник микропотока ртути для создания матричного стандартного образца. Неопределенность мерной посуды включалась как отдельная составляющая при измерении ртути в растворе. Расчет неопределенности от градуировки анализатора и разброс результатов измерений проводился в соответствии с рекомендациями [18].

Прослеживаемость (косвенная) в данном случае может быть обеспечена за счет применения стандартных образцов водных растворов ионов ртути (6 наиме-

нований по данным Федерального информационного фонда [4]). Мы использовали ГСО 7440–98, погрешность аттестованного значения массовой концентрации ртути в котором составляет $\pm 1\%$. Составленный таким образом на основе полученных экспериментальных и расчетных данных бюджет неопределенностей представлен в табл. 1.

Вся совокупность экспериментальных и расчетных данных легла в основу разработанной и аттестованной методики измерений массовой концентрации ртути в природном газе методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара» с предварительным отбором, путем хемосорбции на йоде (свидетельство об аттестации № 741/242–01/00250–2016 от 16.03.2016). Основные характеристики методики позволяют использовать ее как рабочую методику измерений для рутинных задач. Однако ряд факторов не позволяет рассматривать эту методику как прототип универсальной референтной методики измерения ртути в газовых средах. Так, в рамках проведенного исследования были изучены характеристики методики и проведена оценка неопределенностей только для фиксированных газовых сред – азота и природного газа. Соответственно, проблема влияния состава матрицы газовых сред на процесс сорбции остается не до конца изученной. И самое главное, для референтной методики, которая главным образом должна использоваться для аттестации стандартных образцов (источники миропото-

Таблица 1. Основные составляющие бюджета неопределенностей к методике измерений массовой концентрации ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара».

Table 1. The main components of the uncertainty budget to the mercury mass concentration measurement procedure by «cold vapor» AAS

Диапазон измерений массовой концентрации ртути, мкг/м ³	Относительная стандартная неопределённость (вклад), %				Относительная суммарная неопределённость, u_c , %	Относительная расширенная неопределённость, U^0 ($k=2$), %	Принятое значение относительной расширенной неопределённости, U^0 ($k=2$), %
	Разброс результатов измерений, u_A	Измерение массовой концентрации ртути в растворе, $u_{(C_{пр}-C_{хол})}$	Измерение объема пробы газа, u_V	Приведение объема пробы газа к нормальным условиям, $u_{V_{нУ}}$			
от 0,1 до 100	7,5	8,4	1,2	0,6	12	24	25

ка, генераторы газовых смесей), требуется значительно большая точность, чем полученная – 25 %.

В связи с этим нами были предприняты попытки найти альтернативные способы измерений ртути в газовых средах, исключающие многостадийные процессы с химическими превращениями ртути и ее производных. В качестве такой альтернативы может выступать использование систем, основанных на применении зависимости давления насыщенных паров ртути от температуры. Существуют табличные данные (например, данные из РД [19] или известный стандарт ИСО 6978 [20]) о концентрационной зависимости паров ртути в паровой фазе от температуры. В последних работах [21, 22] представлено уточненное уравнение зависимости концентрации паров ртути от температуры:

$$C = \frac{3216522,61 \times 10^{-(A+[B/T])}}{T}, \quad (1)$$

C – концентрация паров ртути, нг/см³;
 A – коэффициент, равный -8,134459741;
 B – коэффициент, равный 3240,871534;
 T – абсолютная температура, К.

Таблица 2. Значения массовой концентрации ртути в насыщенных парах, рассчитанные с помощью уравнения 1 и табличные значения по [19, 20]

Table 2. Values of the mercury mass concentration in saturated vapor, calculated using equation [1] and tabular values according to [19, 20]

Температура, °С (К)	Массовая концентрация ртути в насыщенных парах, нг/см ³ согласно:		
	расчет по уравнению (1)	табличные данные [19]	табличные данные [20]
15 (288)	8,50	8,80	8,62
20 (293)	13,00	13,40	13,18
25 (298)	19,59	20,10	19,85
30 (303)	29,14	29,70	29,50
35 (308)	42,75	–	43,27
40 (313)	61,96	–	62,68

Как следует из представленной зависимости, точность задания концентрации ртути в парах определяется также точностью измерения температуры газовой фазы. Так, например, при температуре газа 25 °С и неопределенности измерений температуры $\pm 0,1$ °С, концентрация ртути в газовой фазе будет составлять 19,599 нг/см³, а неопределенность этого значения – 0,157 нг/см³ (0,8 %). Таким образом, для достижения необходимой точности определения концентрации ртути в парах (1 %) с использованием указанного уравнения необходимо проводить измерение температуры с точностью не хуже $\pm 0,1$ °С.

Однако при сравнении значений массовой концентрации ртути в насыщенных парах, взятых из справочных таблиц [19, 20] и расчетов по уравнению 1 (см. табл. 2), можно видеть, что разброс значений составляет от 1,2 % до 3,5 %.

Согласно [22] расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата – 2) массовой концентрации ртути в насыщенных парах для температур от 273 К до 400 К составляет 1 %. Кроме того, в этой же работе показано, что получаемые с использованием данного уравнения результаты сопоставимы с многочисленными экспе-

риментальными данными полученными в различных лабораториях начиная с 1862 г. В итоге нами было принято решение использовать значения массовой концентрации ртути в насыщенных парах, рассчитанных именно по уравнению (1).

Таким образом, можно полагать, что использование комбинация системы изотермической генерации насыщенных паров ртути с установленной массовой концентрацией ртути (согласно [22]) для обеспечения прослеживаемости и современных высокочувствительных инструментальных методов позволяет решить задачу разработки референтной методики с необходимыми характеристиками по точности и чувствительности. В целом предлагаемый алгоритм процедуры основан на использовании в качестве калибранта источника насыщенных паров ртути, а в качестве метода измерений – метода масс-спектрометрии с источником ионизации в индуктивно связанной плазме. Основным достоин-

ством предлагаемого способа является минимизация факторов, влияющих на результат измерений массовой концентрации ртути за счет прямого ввода и градуировки масс-спектрометра по насыщенным парам металлической ртути. Общая схема проведения исследований представлена на рис. 3.

Порядок проведения измерений по представленной схеме был следующий:

1) в термостат (5) устанавливали емкость с металлической ртутью (6), которую выдерживали при фиксированной температуре, при которой создавали необходимое давление насыщенных паров ртути и, соответственно, необходимую массовую концентрацию ртути в газовой фазе;

2) с помощью регулятора расхода газа (аргона) (2) обеспечивали подачу аргона (1а) с фиксированным расходом 200 см³/мин в распылительную камеру масс-спектрометра (10);

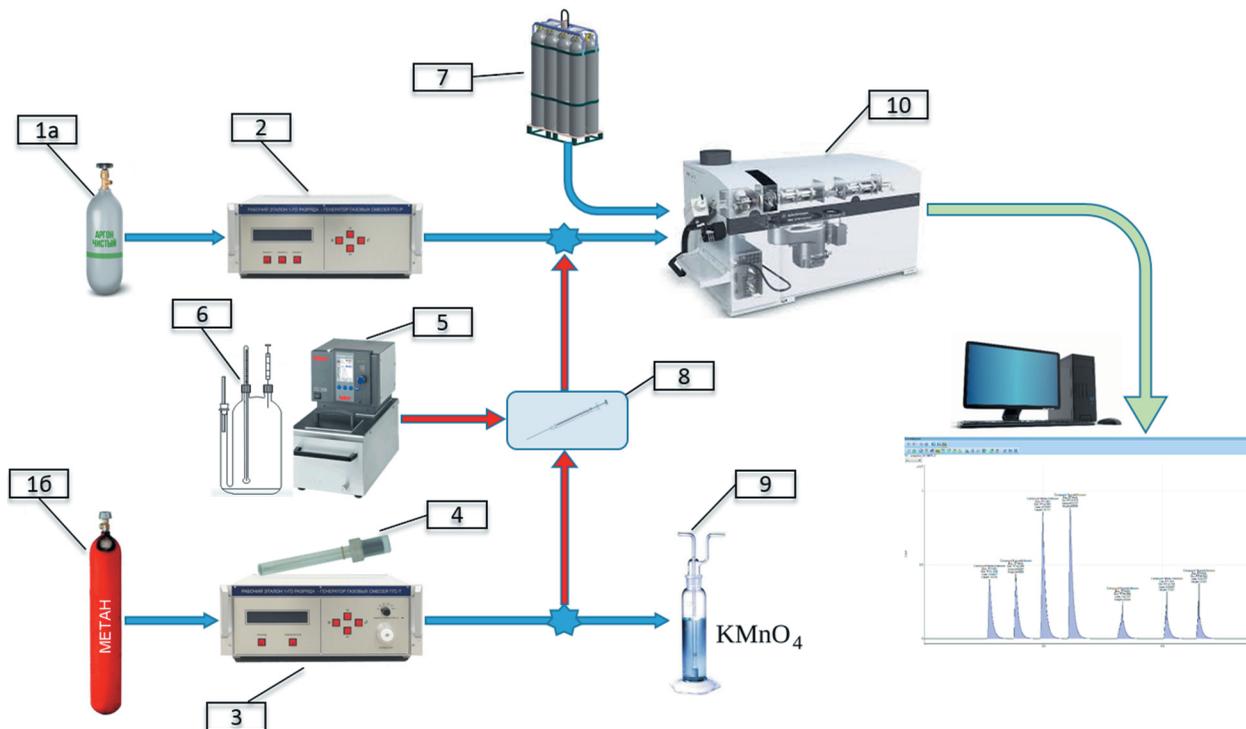


Рис. 3. Схема реализации методики измерений массовой концентрации ртути в газовой смеси методом ИСП/МС с прямым вводом, где: 1а и 1б – баллоны с аргоном и матричным газом (метаном), соответственно; 2 – регулятор расхода газа (аргона); 3 – термодиффузионный генератор; 4 – источник микропотока ртути; 5 – термостат; 6 – источник насыщенных паров ртути (стеклянная емкость с тремя входами и термометром); 7 – моноблок с аргоном; 8 – газовый микрошприц; 9 – склянка Дрекселя с раствором перманганата калия; 10 – масс спектрометр с индуктивно связанной плазмой

Fig. 3. Scheme of the implementation of the procedure for measuring the mercury mass concentration in a gas mixture using the ICP/MS with direct input,

where: 1a and 1b are cylinders with argon and matrix gas (methane), respectively; 2 – gas flow regulator (argon); 3 – the thermal diffusion generator; 4 – the mercury microflow source; 5 – the thermostat; 6 – the saturated mercury vapor source (glass container with three inlets and a thermometer); 7 – the monoblock with argon; 8 – the gas microsyringe; 9 – the Drexel flask with potassium permanganate solution; 10 – the inductively coupled plasma mass spectrometer

3) с помощью термодиффузионного генератора (3) устанавливали необходимый расход газа из баллона (16), который пропускали через термостатирующую ячейку генератора (температура 30 °С) с установленным в нее аттестуемым источником микропотока ртути (4). В качестве аттестуемой газовой смеси может выступать также газ в баллоне, тедларовом пакете или с выхода любого аттестуемого генератора паров ртути;

4) склянка Дрекселя (9) с 5% раствором перманганата калия предназначалась для поглощения паров ртути на выходе термодиффузионного генератора (3);

5) градуировку масс-спектрометра осуществляли следующим образом: с помощью микрошприца (8) вместимостью (1–10) мм³ отбирали пары ртути из емкости (6) и осуществляли последовательно 10 вводов насыщенных паров ртути в газовую линию с аргонем между регулятором расхода газа (2) и распылительной камерой ИСП/МС (10) с интервалом в 1 мин, (время аналитического цикла), обработку градуировки проводили с помощью программного обеспечения ИСП/МС. Абсолютную массу ртути определяли исходя из концентрации ртути в парах и объема вводимой пробы;

6) измерения содержания ртути в аттестуемом газе выполняли следующим образом: с помощью микрошприца (8) вместимостью (1–10) мм³ отбирали аттестуе-

мую газовую пробу из газовой линии на выходе генератора (3), с установленным для аттестации источником микропотока, и осуществляли ввод газовой пробы в газовую линию с аргонем между регулятором расхода газа (2) и распылительной камерой ИСП/МС (10) с интервалом в 1 мин, обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения ИСП/МС. Массовую концентрацию ртути, мкг/м³, определяли, исходя из значения массы ртути в газовой смеси для градуировки ($m_{гр}$), соотношения площадей пиков ($S_{ат}/S_{гр}$), полученных при градуировке, и вводимого объема газа $v_{ат}$, по формуле

$$C_{ИГ} = \frac{m_{гр} \cdot S_{ат} \cdot 10^3}{S_{гр} \cdot v_{ат}} \quad (2)$$

На основе разработанной схемы была составлена диаграмма «причина-следствие» взаимосвязей между факторами и последствиями для формирования бюджета неопределенностей к предлагаемой методике измерений. Диаграмма представлена на рис. 4.

Как следует из представленных на диаграмме данных, основными факторами, влияющими на результат измерений, являются температура и объем вводимой пробы в газовый поток масс-спектрометра. При рассмотрении каждого вклада было установлено, что объем вводимых проб при градуировке и анализе свя-

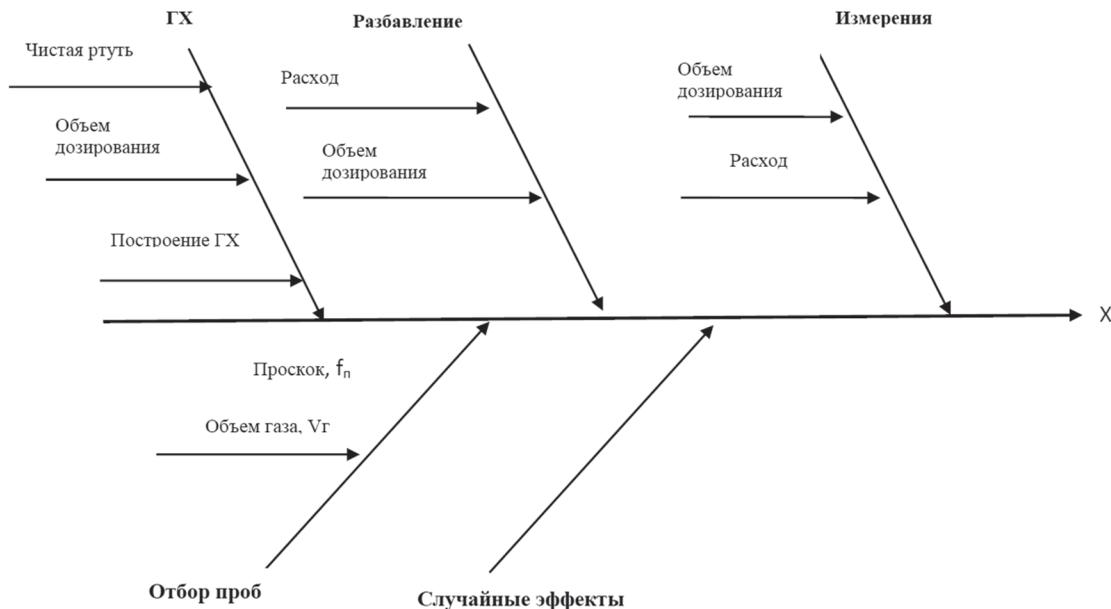


Рис. 4. Диаграмма «причина-следствие» получения результата измерений массовой концентрации ртути в газовых смесях методом ИСП/МС с прямым вводом

Fig. 4. Cause-effect diagram of obtaining the result of measuring the mercury mass concentration in gas mixtures using the ICP / MS with direct input

зан с погрешностью шприца для газовой хроматографии (0,1 %). Температура газовой смеси также имеет ключевое значение, и главное условие – чтобы температура в емкости со ртутью и в шприце были бы одинаковыми и время переноса паров в масс-спектрометр не оказывало существенного влияния. При соблюдении этих условий в конечном итоге полученное максимальное значение СКО (объем вводимой пробы 5 мм³) составляло 1,42 %.

Все последующие экспериментальные работы выполняли в соответствии с представленным алгоритмом. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны метрологические характеристики и сформирован бюджет неопределенности, представленный в табл. 3.

Полученная оценка и результаты экспериментальных данных были положены в основу методики № МИ-242/2–2015 «Методика измерений массовой концентрации ртути в бинарных газовых смесях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой», которая была аттестована (свидетельство об аттестации № 625/206- (01.00250)-2015 от 13.02.2015).

На основе этих разработок может быть создана референтная методика, удовлетворяющая потребностям в поверке, калибровке и аттестации оборудования (газоанализаторы, генераторы паров ртути, генераторы газовых смесей, источники микропотока и др.) и обеспечивающая прослеживаемость измерений массовой концентрации ртути в газовых средах.

Заключение

Разработана и аттестована методика измерений содержания ртути на основе предварительной хемосорбции с последующим восстановлением и атомно-абсорбционным определением ртути в природном (или инертном) газе. Однако, из-за влияния состава газовой среды на результаты измерений, проблемы чистоты исходных материалов и сравни-

тельно высокой (25 %) относительной расширенной неопределенности измерений данная методика может быть использована только в качестве «рутинной». Это не соответствует требованиям, предъявляемым к методикам высшей точности, с помощью которых получают значения, имеющие неопределенность измерения, соразмерную с предполагаемым их использованием, особенно при оценке других процедур измерения той же величины и для испытаний стандартных образцов [23, 24].

В качестве альтернативы исследован алгоритм использования техники ИСП/МС в сочетании с выполнением калибровки по насыщенным парам ртути. Показано, что различные принятые варианты расчетов концентрации ртути в насыщенных парах (по табличным характеристикам или уравнению) дают разные результаты. Обоснован выбор оптимального варианта расчета массовой концентрации ртути в насыщенных парах при фиксированных температурах для использования в процедурах градуировки измерительной техники.

На основе выбранного решения предложена схема выполнения измерений массовой концентрации ртути в газовых средах, реализованная в рамках разработанной методики. Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата – 2) массовой концентрации ртути в насыщенных парах не превышает 1 %, а расширенная неопределенность измерений массовой концентрации ртути в целом по данной методике составляет 4,5 %. Результаты измерений, полученные по методике, прослеживаемы к физической константе, что позволяет рассматривать ее как прототип референтной методики, пригодной для аттестации источников микропотока ртути, генераторов паров ртути и газовых сред, содержащих ртуть.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Таблица 3. Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ртути в газах и газовых смесях (0,03 до 1000 мкг/м³) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Table 3. Uncertainty budget of measuring the mercury mass concentration in gases and gas mixtures (0.03 to 1000 µg/m³) using inductively coupled plasma mass spectrometry

Относительная стандартная неопределённость (вклад), %				Относительная суммарная неопределённость, u_c , %	Относительная расширенная неопределённость, U ($k=2$), %	Принятое значение относительной расширенной неопределённости, U ($k=2$), %
Разброс результатов измерений (для среднего 10 параллельных определений), u_A	Измерение температуры, u_T	Градуировка спектрометра, u_{TP}	Объем дозирования пробы, u_V			
2,0	0,2	0,9	0,4	2,24	4,48	4,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Возможности атомно-абсорбционного спектрометра RA-915+ с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах / Н. Р. Машьянов [и др.] // Аналитика и контроль. 2001. № 4. С. 375–378.
2. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. http://www.fundmetrology.ru/10_tipy_si/11/7list.aspx.
3. Аттестованные методики (методы) измерений // РОССТАНДАРТ Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16>
4. Утвержденные типы стандартных образцов // РОССТАНДАРТ Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>
5. Утвержденные типы стандартных образцов // Национальный институт стандартов и технологий (NIST) [сайт]. URL: <https://www.nist.gov>.
6. Утвержденные типы стандартных образцов // Merck [сайт]. URL: <http://www.merckmillipore.com/RU>.
7. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009., С. 269.
8. Лапердина Т. Г. Определение ртути в водах. Новосибирск: Наука, 2000. 206 с.
9. ГОСТ 28726.1–2017 (ISO 6978–1:2003) Газ природный. Определение ртути. Часть 1. Подготовка пробы путем хемосорбции ртути на йоде. М.: Стандартиформ, 2013.
10. ГОСТ 28726–90 Газы горючие природные. Метод определения ртути. М.: Стандартиформ, 2005.
11. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974, 228 с.
12. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 т. Т. 1. М.: Химия, 1978, 718 с.
13. Погарев С. Е. Прямое определение ртути в биопробах и объектах окружающей среды: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб: СПбГУ, 1997.
14. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983, 144 с.
15. Олова хлорид, восстановление ртути // Справочник химика 21. Химия и химическая технологи. [сайт]. URL: <http://chem21.info/info/1151974>
16. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001, 69 с.

REFERENCES

1. Mashyanov N. R., Pogarev S. E., Ryzhov V. V., Sholupov S. E. Capabilities of an atomic absorption spectrometer RA-915+ with Zeeman correction for the determination of parameters in various media. *Analitika i kontrol*. 2001;5(4):375–378. (In Russ.).
2. ROSSTANDART Federal Information Fund for ensuring the uniformity of measurements, Moscow. http://www.fundmetrology.ru/10_tipy_si/11/7list.aspx.
3. Certified measurement procedures. Available via ROSSTANDART Federal Information Fund for ensuring the uniformity of measurements, Moscow. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16>
4. Approved types of reference materials RF. Available via ROSSTANDART Federal Information Fund for ensuring the uniformity of measurements, Moscow. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>.
5. Standard reference materials. Available via NIST <https://www.nist.gov/srm>.
6. Standard reference materials. Available via Merck. URL: <http://www.merckmillipore.com/RU>.
7. Pupyshv A. A. Atomic absorption spectral analysis. Moscow, Tekhnosfera, 2009, 269 p. (In Russ.).
8. Laperdina T. G. Mercury determination in water. Novosibirsk, Nauka, 2000, 206 p. (In Russ.).
9. 28726.1–2017 (ISO 6978–1:2003) Natural gas. Determination of mercury. Part 1. Sampling of mercury by chemisorption on iodine. Standartinform, Moscow, 2013. (In Russ.)
10. GOST 28726–90 Combustible natural gases. Method for determination of mercury. Standartinform, Moscow, 2005. (In Russ.)
11. Gladyshev V. P., Levickaya S. A., Filippova L. Аналитическая химия ртути. Moscow, Nauka, 1974, 228 p. (In Russ.).
12. Peters D., Hajes Dzh., Hifte G. Chemical separation and measurement. Theory and practice of analytical chemistry. In 2 vol. Volume 1. Moscow, Khimiya, 1978, 718 p. (In Russ.).
13. Pogarev S. Ye. Direct determination of mercury in biological and environmental samples Avtoref. diss. PhD (Chem.), St. Petersburg, 1997.
14. Havezov I., Calev D. Atomic absorption analysis. Leningrad, Himiya, 1983, 144 p. (In Russ.).
15. Tin chloride, mercury recovery. Big Chemical Encyclopedia. Chemical Substances, Components, Reactions, Process Design. [site] <http://chem21.info/info/1151974>
16. Fundamentals of analytical chemistry. A practical guide. Edited by Yu. A. Zolotov. Moscow, Higher school, 2001, 69 p. (In Russ.).

17. Кучмезов Д. О., Максакова И. Б. Особенности определения ртути в сточных водах // Сборник материалов III научно-технической конференции «Ртуть, комплексная система безопасности». СПб. 1999, С. 104–107.

18. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. 2-е издание, 2000. Пер. с англ. СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002, 149 с.

19. РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы.

20. ISO 6978–2:2003 Газ природный. Определение ртути. Часть 2. Подготовка пробы путем амальгамирования сплава золото/платина.

21. Establishing SI traceability for measurements of mercury vapour / A. S. Brown et al. // *Analyst*. 2008. Vol 133. pp. 946–953. <https://doi.org/10.1039/B803724H>

22. Huber M. L., Laesecke A., Friend D. G. Correlation for the vapor pressure of mercury. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. № 21. pp. 7351–7361. <https://doi.org/10.1021/ie060560s>.

23. ГОСТ Р ИСО 15193–2015 Изделия медицинские для диагностики in vitro. Измерение величин в пробах биологического происхождения. Описание референтных методик выполнения измерений. М.: Стандартинформ, 2008.

24. ГОСТ 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики выполнения измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2014.

17. Kuchmezov D. O., Maksakova I. B. Features of the determination of mercury in wastewater Collection of materials of the III scientific and technical conference «Mercury, a comprehensive security system», St. Petersburg, 1999, pp. 104–107.

18. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide. St. Petersburg, D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), 2002, 149 p.

19. RD52.04.186–89 Guidelines for the Control of Atmospheric Pollution

20. ISO 6978–2:2003 Natural gas – Determination of mercury – Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy.

21. Brown A. S., Brown R. J. C., Corns W. T., Stockwell P. B. Establishing SI traceability for measurements of mercury vapour. *Analyst*. 2008;133:946–953. <https://doi.org/10.1039/B803724H>

22. Huber M. L., Laesecke A., Friend D. G. Correlation for the vapor pressure of mercury. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45(21):7351–7361. <https://doi.org/10.1021/ie060560s>.

23. GOST R ISO 15193–2015 In vitro diagnostic medical devices – Measurement of quantities in samples of biological origin – Presentation of reference measurement procedures. Standartinform, Moscow, 2008. (In Russ.)

24. GOST 8.010-2013 State system for ensuring the uniformity of measurements. Procedures of measurements. Main principles. Standartinform, Moscow, 2014. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Максакова Ирина Борисовна – руководитель научно-исследовательской лаборатории неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19
e-mail: i.b.maksakova@vniim.ru.

Смирнов Вадим Владимирович – младший научный сотрудник научно-исследовательского отдела Госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19
e-mail: smirnov@b10.vniim.ru

Крылов Анатолий Иванович – д. хим. н., руководитель отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina B. Maksakova – Head of the Laboratory for Inorganic Analysis. 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005 Russia.
e-mail: i.b.maksakova@vniim.ru

Vadim V. Smirnov – researcher of the Department for State Measurement Standards in the Field of Organic and Inorganic Analysis. 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005 Russia.
e-mail: smirnov@b10.vniim.ru

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department for State Measurement Standards in the Field of Organic and Inorganic Analysis. 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005 Russia.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru