

Статья поступила в редакцию 18.11.2016,
доработана 28.11.2016

УДК 006.9:53.089.68:546.32
DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-47-60

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ И ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д., Варкентин Н.Я.

Актуальность исследования. Для метрологического обеспечения методов контроля состава фторцирконата калия, используемого при производстве металлического циркония, применяемого в различных областях техники, в том числе атомной энергетике, электронике, химическом машиностроении.

Цель работы: разработка технологии синтеза и определение метрологических характеристик стандартного образца состава фторцирконата калия (комплект), предназначенного для метрологического обеспечения измерений массовой доли элементов: гафния (Hf), кремния (Si), железа (Fe), алюминия (Al), хрома (Cr), олова (Sn), титана (Ti) во фторцирконате калия.

Методы исследования: рентгенофазовый анализ, дифференциальная сканирующая колориметрия, термogrавиметрический анализ, атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым возбуждением, масс-спектральный анализ, рентгенофлуоресцентный анализ.

Результаты. По результатам исследований разработан и изготовлен комплект стандартных образцов состава фторцирконата калия, тип которого утвержден Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии и зарегистрирован в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов под номером ГСО 10593–2015.

Ключевые слова: стандартный образец состава, фторцирконат калия, синтез, аттестация по процедуре приготовления.

✓ **Ссылка при цитировании:** Синтез материалов и оценка метрологических характеристик стандартного образца состава фторцирконата калия / Лисиенко Д.Г. [и др.] // Стандартные образцы. 2016. № 3. С. 47–60. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-47-60.

Авторы:

ЛИСИЕНКО Д.Г.

Директор АИЦ – Российской арбитражной лаборатории испытаний материалов ядерной энергетике, доцент кафедры физико-химических методов анализа физико-технологического института УрФУ, канд. хим. наук
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21
E-mail: d.g.lisienko@urfu.ru

ДОМБРОВСКАЯ М.А.

Руководитель группы АИЦ – Российской арбитражной лаборатории испытаний материалов ядерной энергетике, доцент кафедры физико-химических методов анализа физико-технологического института УрФУ, канд. хим. наук
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21
E-mail: m.a.dombrovskaya@urfu.ru

КУБРИНА Е.Д.

Старший инженер кафедры физико-химических методов анализа физико-технологического института УрФУ
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 21
E-mail: lis-dg@yandex.ru

ВАРКЕНТИН Н.Я.

Начальник цеха № 8 (ЦЗЛ) АО «Чепецкий механический завод»
427600, Удмуртия, г. Глазов, ул. Белова, 7
E-mail: nyvarkentin@rosatom.ru

Используемые сокращения

АИЦ-РАЛ – аналитический испытательный центр – Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики УрФУ
 АО «ЧМЗ» – акционерное общество «Чепецкий механический завод»
 АЭ ДВ – атомно-эмиссионный спектральный анализ с дуговым возбуждением
 ГС – головные смеси – индивидуальные порции фторцирконата калия, содержащие аттестуемые элементы в заданных концентрациях, из которых путем смешения с матрицей получают материалы стандартных образцов
 ДСК – дифференциальная сканирующая колориметрия
 ИСП МС – масс-спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов

МАЭС – линейный твердотельный многоканальный анализатор эмиссионных спектров
 ОК – образец для контроля точности аттестованной методики измерений
 СО – стандартные образцы состава
 ТГА – термогравиметрический анализ
 УрФУ – Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
 ФГУП «УНИИМ» – Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
 ФЦК – фторцирконат калия

Введение

Цирконий и его соединения находят широкое применение в различных областях техники, основными из которых являются атомная энергетика, электроника, химическое машиностроение. В настоящее время важным методом отделения циркония от гафния и некоторых других примесей является перекристаллизация фторцирконата калия (ФЦК), из которого восстановлением металлическим натрием при температуре 800–900 °С получают порошковый металл [1]. Фтороцирконат калия – это безводные мелкодисперсные кристаллы, устойчивые на воздухе и практически негигроскопичные.

После очистки от примесей ФЦК представляет собой «чистое вещество». Оценку качества ФЦК осуществляют различными физическими методами (атомно-эмиссионным с возбуждением в дуговом или индуктивно связанном разрядах, рентгенофлуоресцентным [2–4]), требующими для градуировки и контроля точности измерений стандартных образцов состава (СО), в которых установлено содержание основного компонента – циркония и ряда примесей – Al, Cr, Fe, Hf, Ti, Si, Sn.

В соответствии с договором между АО «Чепецкий механический завод» (г. Глазов) и УрФУ (г. Екатеринбург)

согласно общим требованиям [5] было разработано Техническое задание на стандартный образец состава ФЦК [6], представляющий собой комплект из трех образцов. Интервалы значений массовой доли элементов и относительной погрешности их установления должны были отвечать значениям, приведенным в табл. 1 и 2 соответственно.

Разработку и изготовление СО ФЦК выполняло структурное подразделение УрФУ Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики (АИЦ-РАЛ). По-нашему мнению, при создании СО состава техногенных дисперсных материалов, содержащих малые концентрации примесей, предпочтительным является метод аттестации по процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992–98 [7]. Выбор этого метода был обусловлен тем, что альтернативный, основанный на подборе материалов СО из готовой продукции и дальнейшей их аттестации путем межлабораторного эксперимента, хотя и обеспечивает наилучшую степень соответствия СО анализируемым объектам, для образцов данного типа практически неприемлем. Во-первых, в хорошо отлаженном технологическом процессе трудно обеспечить необходимую композицию элементов.

Таблица 1

Интервалы значений массовой доли элементов в образцах комплекта СО ФЦК

Элемент	Массовая доля элементов, %		
	СО ФЦК-1	СО ФЦК-2	СО ФЦК-3
Hf	0,001–0,003	0,01–0,03	0,10–0,30
Si	0,003–0,01	0,02–0,03	0,10–0,15
Fe	0,003–0,007	0,01–0,02	0,03–0,04
Al, Ti, Sn, Cr	0,0003–0,0007	0,001–0,003	0,003–0,05

Таблица 2

Предельные значения относительной погрешности аттестуемых содержаний элементов (δ , %) в образцах комплекта СО ФЦК

Элемент	Границы относительной погрешности массовой доли элементов δ , % ($P = 0,95$)		
	СО ФЦК-1	СО ФЦК-2	СО ФЦК-3
Hf, Fe, Cr, Sn, Ti	10	7	5
Al, Si	13	7	5

Во-вторых, и это главное, сложно удовлетворить жесткие требования к метрологическим характеристикам СО, так как практически невозможно подобрать необходимое число квалифицированных исполнителей аттестационных анализов (более 10), владеющих методиками анализа этого весьма специфичного объекта.

Разработка технологии и синтез материалов СО

При изготовлении комплекта СО из трех образцов по 1 кг каждого реализована технология, основанная на введении соединений аттестуемых элементов в виде растворов и мелкодисперсных порошков контролируемой крупности в ФЦК специальной очистки с последующей термообработкой, измельчением и гомогенизацией. Этот способ характеризуется важными достоинствами, многократно подтвержденными нами при создании СО состава веществ высокой чистоты [8, 9]. В частности, из-за обработки растворами значительной массы матрицы сравнительно просто обеспечивается достаточно высокая однородность распределения аттестуемых элементов. При этом практически отсутствуют проблемы учета загрязнений, вводимых в основу с реагентами при синтезе. Термическая обработка способствует переводу материалов в устойчивые химические формы, в виде которых происходит фиксация аттестуемых компонентов на или в частицах матрицы, что определяет высокую сегрегационную устойчивость СО. Имеющие место различия в структуре проб и СО, формах вхождения примесей в материалы в хорошо отработанных методиках анализа не вызывают значимых систематических погрешностей, а в ряде случаев позволяют вскрыть и устранить их источники путем совершенствования аналитической процедуры.

В лучших технологических продуктах (ФЦК марки А о.ч.) содержание примесей существенно превышает требуемое для их использования в качестве матричного

материала комплекта, поэтому на АО «ЧМЗ» были получены 5 партий фторцирконата калия специальной очистки, переданные в УрФУ для изготовления СО. По результатам предварительного анализа, выполненного методами фракционной дистилляции с дуговым возбуждением по [2] и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП МС), были выбраны две порции ФЦК: партии О-1 и О-2, различающиеся в основном только по содержанию кремния и железа. Из обеих партий выделили фракции «-100 мкм», которые после усреднения использовали в качестве матричных материалов СО.

При разработке технологии приготовления материалов СО учитывали, что ФЦК является реакционно способным химическим соединением [10–12], а введение примесей в матрицу обычно осуществляют в виде кислых растворов, содержащих некоторый избыток реагента-растворителя. Поскольку в обзорных изданиях [10–12] нами не было найдено сведений о взаимодействии ФЦК с кислотами, то мы провели ряд экспериментов, позволяющих оценить воздействие на него кислот, которые рекомендуют для растворения металлов. В качестве испытуемых выбраны хлороводородная, фтороводородная, азотная, серная и щавелевая кислоты. На порошок ФЦК массой примерно 1 г, помещенный в платиновый тигель, наносили 0,2 см³ (г) концентрированной кислоты. Затем материалы высушивали при 400 °С, измельчали, усредняли и выполняли их рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы регистрировали на дифрактометре X'PERT (фирма PANalytical B.V., Нидерланды) в медном K_{α} -излучении с никелевым фильтром на вторичном пучке. С помощью программного обеспечения дифрактометра установили качественный и количественный состав полученных порошков.

В исходном ФЦК основной фазой является моноклинная K_2ZrF_6 . После обработки фтороводородной и щавелевой кислотами появляются гексагональная и кубическая фазы K_2ZrF_6 с массовыми долями (25; 13) % и (5; 13) % соответственно, что связано с фазовыми переходами в результате нагрева вещества. После обработки ФЦК хлороводородной, азотной и серной кислотами существенно изменяется фазовый и химический составы материала. Так, после нанесения азотной или серной кислот исходное соединение переходит в ромбоэдрический оксофторцирконат калия $K_2Zr_3O_{12}F_{12}$. Кроме этого, при обработке азотной кислотой появляется до 24 % нитрита калия, около 5 % моноклинного гидроксофторида циркония, 1–2 % нитрата калия, а при введении серной кислоты – около 6 % сульфата калия. Воздействие хлороводородной

кислоты также сопровождается образованием до 38 % $K_2Zr_3OF_{12}$ и 29 % соединений нераспознанного состава. Фтороводородная и щавелевая кислоты не вызывали изменений молекулярного состава фторцирконата калия, поэтому именно они были выбраны в качестве реагентов-растворителей.

Первичными носителями аттестуемых элементов, за исключением кремния, выбраны металлы, качество которых подтверждено паспортами, сертификатами, аттестованными методиками измерений. Установлено, что растворение всех металлов в концентрированной фтороводородной кислоте протекает очень медленно, поэтому следует использовать H_2F_2 , разбавленную водой в соотношении 1:1. Из-за ограниченной растворимости фторидов хрома в кислотах [13] необходимо сильно разбавлять раствор. Растворение олова облегчается в присутствии щавелевой кислоты и окислителя [14], поэтому для растворения необходимо использовать смесь растворов $H_2C_2O_4$ и H_2F_2 , а в ходе процесса добавлять незначительное количество азотной кислоты.

В связи с высоким содержанием кремния в синтезируемых материалах обычно реализуемый способ введения Si в виде золя кремниевой кислоты [8, 9] использован быть не может из-за малой концентрации аттестуемого элемента в золе, и поэтому необходимости нанесения очень больших объемов раствора. По указанным причинам принято решение о введении кремния в виде водно-этанольной (1:1) суспензии оксида SiO_2 с контролируемым размером частиц.

Приготовление суспензии оксида кремния выполнили следующим образом. Измельченный кварцевым пестиком в кварцевой ступке порошок оксида кремния (чда по ГОСТ 9428–73 [15]) переносили в кварцевый стакан и заливали смесью воды и этилового спирта в объемном соотношении 1:1. Выделение фракции порошка с диаметром частиц менее 10 мкм осуществили методом седиментации [16]. Для этого после взмучивания суспензии и выдержки в течение 20 мин сифоном сливали столб жидкости высотой 10 см. После накопления необходимой массы оксида взвесить отстояли в течение трех суток и слили избыток жидкости так, что массовая доля оксида в суспензии составила $(7,231 \pm 0,018)$ %. Определение массовой доли кремния в суспензии выполнили гравиметрическим методом по аттестованной методике [17]. Методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением подтверждено, что содержание аттестуемых элементов в порошке оксида кремния, полученном после высушивания суспензии, не превышает $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Для обоснования режимов термической обработки материалов использовали методы дифференциальной сканирующей колориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА). Исследования проводили на приборах DSC823e/400 и TGA/SDT A851e/LF/1600 (Mettler Toledo) соответственно. Было изучено термическое поведение ФЦК, обработанного водой, щавелевой и фтороводородной кислотами при нагревании до 500 °С. Максимальная температура термического воздействия выбрана на основании литературных сведений [11] о превращении K_2ZrF_6 по перитектической реакции в K_3ZrF_7 с выделением фтороводорода при 455–460 °С. Совместный анализ полученных зависимостей позволил связать значительные тепловые эффекты на графиках ДСК, которые сопровождаются малыми потерями массы по кривым ТГА, с фазовыми переходами K_2ZrF_6 из α -фазы в β в диапазоне температур 220–240 °С и из β -модификации в γ - K_2ZrF_6 при 250–300 °С. Это позволяет рекомендовать для термообработки температуру до 300 °С, при которой материал также освобождается от избытка щавелевой кислоты (температура возгонки 157 °С [18]), использованной при растворении олова. Смеси, обработанные фторидными растворами, высушивали при 110 °С. Специальными исследованиями на модельных смесях, прокаленных при температуре 450 °С, и методикой измерения аналитических сигналов при масс-спектрометрическом анализе водных растворов [19] было подтверждено отсутствие потерь примесных элементов в ходе термической обработки.

Формирование структуры головных смесей (ГС) – индивидуальных порций веществ, в каждую из которых входят различные элементы в заданных концентрациях и из которых путем смешения с матрицей получают материалы СО, выполнили исходя из результатов предварительного анализа матричных материалов и диапазона концентраций, покрываемых группой элементов в соответствии с требованиями технического задания. Выявилась необходимость создания четырех видов структур, содержащих в ГС-1 – гафний; в ГС-2 – кремний; в ГС-3 – алюминий, хром, железо, олово и титан. Недостаток Cr, Sn, Ti, вводимых в «младший образец» с ГС-3, решено восполнить добавлением специально подготовленной ГС-4, содержащей только эти элементы.

Схема синтеза ГС и комплекта в целом представлена на рис. 1. На нем указаны навески матричных материалов и носителей аттестуемых элементов. Для обеспечения необходимой точности аттестованных значений навески менее 0,1 г отбирали на весах специального класса точности XS-105 DU (Mettler Toledo) с дискретностью отсчета 0,00001 г, навески менее 0,01 г вводили

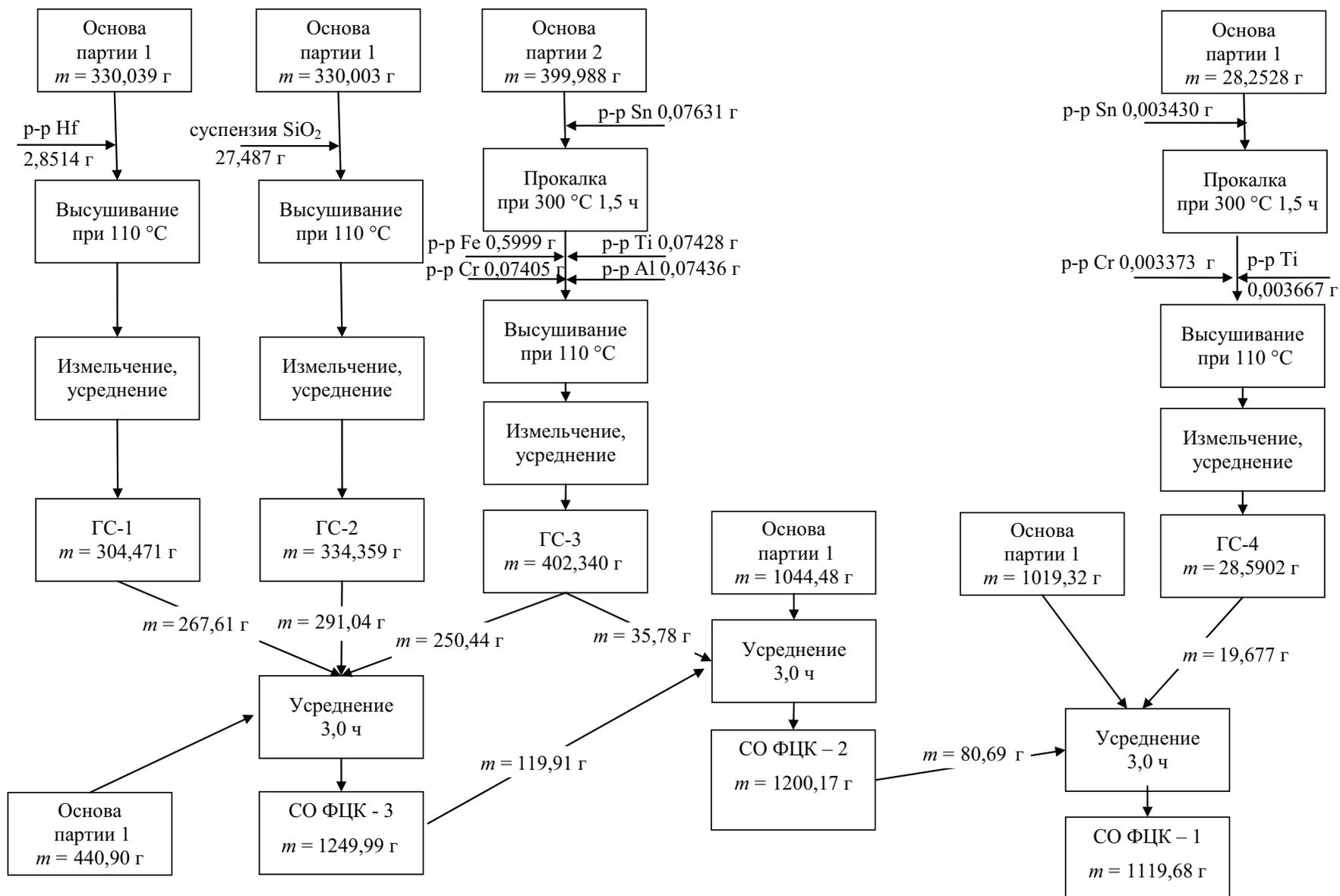


Рис. 1. Схема синтеза материалов комплекта СО ФЦК

гравиметрическим отбором аликвот растворов, полученных с применением в 10 раз больших навесок. Матричные материалы взвешивали на весах специального класса точности PM 1200 (Mettler Toledo).

Образец с максимальным содержанием примесных компонентов (СО-3) получали смешением матрицы и ГС-1 – ГС-3. Остальные образцы комплекта готовили последовательным разбавлением «старшего» СО основой и смешением с дополнительными порциями ГС-2 для СО-2 и ГС-4 для СО-1. Композиции материалов каждого образца усредняли в цилиндрическом смесителе.

Характеризация материалов СО

Характеризация материалов СО комплекта по содержанию элементов-примесей состояла в установлении состава матриц, оценивании однородности распределения компонентов, стабильности состава и расчете метрологических характеристик.

Содержание аттестуемых элементов в основах было установлено в результате испытаний, выполненных в Лаборатории метрологического обеспечения нанотехнологий, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» (г. Екатеринбург) на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196–1–2012 [20]. Результаты анализа, приведенные в соответствующем протоколе [21], представлены в табл. 3. Кроме этого, содержание примесей, за исключением гафния, в основах было измерено в АИЦ-РАЛ по атомно-эмиссионной методике, в основу которой положена аттестованная методика АО «ЧМЗ» с дуговым возбуждением спектров (АЭ ДВ) [2]. Из сравнения данных, приведенных в табл. 3, следует, что результаты измерений хорошо согласуются между собой. Однако, учитывая лучшую точность и низкие пределы обнаружения для измерений,

Таблица 3
Результаты испытаний материалов партий основы

Элемент	Партия 0-1				Партия 0-2			
	ГВЭТ 196-1-2012		АЭ ДВ		ГВЭТ 196-1-2012		АЭ ДВ	
	Массовая доля элемента, %	Расширенная неопределенность ($k = 2$), %	Массовая доля элемента, %	Границы абсолютной погрешности ($P = 0,95$), %	Массовая доля элемента, %	Расширенная неопределенность ($k = 2$), %	Массовая доля элемента, %	Границы абсолютной погрешности ($P = 0,95$), %
Hf	0,00033	0,00002	–	–	0,00040	0,00002	–	–
Si	0,0035	0,0005	0,0035	0,0010	0,0053	0,0008	0,0053	0,0015
Fe	0,0015	0,0002	0,0015	0,0004	0,0053	0,0004	0,0053	0,0014
Al	0,00030	0,00004	0,00036	0,00010	0,00020	0,00003	0,00026	0,00007
Cr	0,00020	0,00002	<0,0003	–	0,00040	0,00003	0,00035	0,00008
Sn	<0,00001	–	<0,0001	–	<0,00001	–	<0,0001	–
Ti	0,000035	0,000005	<0,0003	–	0,000040	0,000005	<0,0003	–

Таблица 4
Рассчитанные значения массовой доли элементов (W , %) и границы относительной погрешности синтеза (δW_c , %) в образцах комплекта СО ФЦК

Элемент	СО ФЦК-3		СО ФЦК-2		СО ФЦК-1	
	W , %	δW_c , %	W , %	δW_c , %	W , %	δW_c , %
Al	0,00398	0,50	0,00122	2,87	0,000366	9,31
Cr	0,00393	0,29	0,00113	1,55	0,000474	3,59
Fe	0,0321	0,39	0,0091	1,92	0,00205	8,31
Hf	0,2003	0,08	0,0203	0,12	0,00177	0,97
Si	0,142	0,31	0,0174	2,52	0,00450	9,46
Sn	0,00380	0,06	0,00095	0,09	0,000278	0,18
Ti	0,00373	0,29	0,00095	0,50	0,000326	1,32

выполненных на Государственном вторичном эталоне ГВЭТ 196–1–2012, именно они были использованы в расчетах массовой доли элементов в образцах комплекта.

Знание состава использованных в синтезе матричных материалов, реактивов – носителей аттестуемых элементов и характеристик средств измерений позволило рассчитать сначала состав головных смесей, а затем и СО комплекта в целом (табл. 4).

Погрешность аттестуемых характеристик стандартных образцов состава, в которых массовая доля элементов определена расчетом по данным технологии их приготовления, учитывает главные составляющие: изменчивость химического состава материала на уровне применяемой навески экземпляра СО (S_n), погрешности, связанные с неточным введением элементов (Δ_c) и нестабильности ($\Delta_{нс}$).

Что касается погрешности, обусловленной процедурой приготовления (Δ_c), то предыдущий опыт работы по созданию подобного рода стандартных образцов [8, 9] показал, что к числу ее доминирующих составляющих следует отнести погрешности, связанные с неточностью отбора навесок реагентов и основы; установления состава реактивов, использованных при синтезе; определения содержания аттестуемых элементов в основе. Незначимость ряда составляющих по сравнению с погрешностью неоднородности (таких, как погрешности из-за потерь элементов или внесения неконтролируемых загрязнений при переносе навесок реагентов в емкости для растворения, при нанесении растворов на основу, при термообработке головных смесей, в процессах перемешивания и некоторых других) гарантирована примененной предварительно апробированной технологией синтеза и высокой квалификацией исполнителей. Выполненное оценивание погрешности за счет пренебрежения введением аттестуемых элементов с растворителями показало, что эту составляющую также можно считать незначимой в силу высокой степени чистоты применяемых для синтеза реактивов. Так, все жидкие кислоты прошли субдистилляционную очистку, использованы деионизованная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см и щавелевая кислота квалификации хч по ГОСТ 22180–76 [22].

Таким образом, для оценки характеристик погрешности аттестуемых значений Δ_c возможно использовать закон накопления погрешностей [23], опираясь на знание характеристик использованных в синтезе веществ и средств измерений:

$$\Delta_A^2 = \sum \left(\frac{\partial W}{\partial x} \right)^2 \Delta_x^2. \quad (1)$$

Здесь x – величина, участвующая в расчете значения массовой доли элемента, Δ_x – характеристика погрешности результата измерения этой величины. Следует отметить, что аналогичную формулу используют в расчетах неопределенности U_c аттестованных значений при замене Δ_x на U_x . Следовательно, по численному значению характеристика погрешности аттестованного значения совпадает с оценкой расширенной неопределенности для коэффициента охвата $k = 2$.

Рассчитанные значения относительной погрешности (неопределенности), обусловленной процедурой приготовления материалов СО, приведены в табл. 4.

Для установления характеристик неоднородности СО использовали однофакторный дисперсионный анализ результатов измерений аналитических сигналов от подготовленных к анализу проб. Для этого в ходе разгрузки равномерно по высоте смесителя отбирали по 15 проб каждого образца. Химическая неоднородность распределения Al, Cr, Fe, Sn и Ti оценена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов [19]. Выбор данного метода обусловлен тем, что он позволяет за один прием определить все элементы, исключая Si. Кроме того, методика характеризуется хорошими показателями повторяемости, позволяет использовать малые навески пробы, что увеличивает достоверность оценок показателя неоднородности. Подготовка проб к измерениям в этом случае состояла в следующем. От каждой пробы в градуированный пластиковый контейнер вместимостью 50 см³ отбирали навеску около 10 мг на весах Mettler XS105DU с дискретностью 0,00001 г. В контейнер помещали 3 см³ деионизованной воды, 0,3 см³ концентрированной хлороводородной кислоты, закрывали его крышкой и нагревали в течение 60 мин на кипящей водяной бане при периодическом перемешивании. После охлаждения полученные растворы разбавляли водой до 10 см³. Массы готовых растворов определяли взвешиванием. Эти растворы использовали для измерения ионных токов изотопов аттестуемых элементов по аттестованной методике [19] на спектрометре ELAN 9000 (Perkin Elmer). Для каждого из растворов было выполнено по четыре измерения аналитического сигнала в виде блоков с рандомизацией порядка регистрации внутри блока. Для установления степени неоднородности распределения Si в материалах СО применили метод спектрального анализа с дуговым возбуждением из навески материала 10 мг [2]. Регистрацию спектров вели спектрометром в составе спектрографа PGS-2 (Carl Zeiss Jena), оснащенного анализатором атомно-эмиссионных спектров МАЭС (ООО «ВМК-Оптоэлектроника»). В качестве аналитической выбрана линия Si 251,6 нм.

Начальную обработку результатов эксперимента выполнили в единицах аналитических сигналов, рассчитав S_t^2 – оценку дисперсии, характеризующую различия между отдельными пробами СО, и S_r^2 – оценку остаточной дисперсии (дисперсии повторяемости результатов измерений) [23]. Анализ данных масс-спектрометрических измерений подтвердил (табл. 6), что дисперсионные отношения

$$F = S_t^2 / S_r^2, \quad (2)$$

для элементов-примесей во многих случаях превышают критическое значение критерия Фишера, равное $F_{кр(0,95; 14; 45)} = 1,92$ [24], причем весьма существенно. Это свидетельствует о значимости различия состава подготовленных к анализу растворов СО между собой на уровне аналитической навески, формирующей сигнал ($m = 10$ мг), по сравнению с характеристикой повторяемости примененной методики. Что касается результатов определения Si, то статистика Фишера всюду оказалась незначимой (критическое значение $F_{кр(0,95; 9; 20)} = 2,39$ [24]), что связано в том числе с существенно большим, чем для масс-спектрометрических измерений значением относительного стандартного отклонения повторяемости. Поэтому в качестве характеристики неоднородности материалов по конкретному компоненту использовали относительное стандартное отклонение (CV_H), рассчитанное следующим образом.

Сначала вычислили характеристику S_{ma} , определяющую рассеяние аналитических сигналов, связанное с различием состава подготовленных к анализу проб. При этом в случае, если $F > F_{кр}$, то:

$$S_{ma} = \sqrt{\frac{S_t^2 - S_r^2}{n}}. \quad (3)$$

В этой формуле n – число параллельных измерений.

Если же $F < F_{кр}$, то в соответствии с [25]:

$$S_{ma} = \frac{S_r}{3}. \quad (4)$$

Затем всюду нашли относительное значение этой характеристики, разделив полученное значение S_{ma} на среднее для данного вида материала значение аналитического сигнала Y , т. е. $CV_{ma} = S_{ma} / Y$.

Учитывая пропорциональность градуировочных зависимостей всех контролируемых элементов, эта величина одновременно является относительной характеристикой концентрационной неоднородности распределения компонентов на уровне навески m – $CV_{H,m}$. Аналогичным образом нашли CV_r , характеризующее повторяемость методики измерений как $CV_r = S_r / Y$.

Наконец расчет относительного стандартного отклонения неоднородности для минимальной представительной навески (M) 0,5 г, регламентированной Техническим заданием [6], провели по формуле [24]:

$$CV_H = CV_{ma} \sqrt{\frac{m}{M}}. \quad (5)$$

Полученные результаты представлены в табл. 5. Оценивая их, следует отметить весьма высокую повторяемость результатов масс-спектрометрических измерений, что выгодно характеризует этот метод, позволяющий надежно выявить различие состава подготовленных к анализу растворов. Обращает на себя внимание значительный выявленный уровень неоднородности распределения Hf в материалах СО ФЦК-2 и СО ФЦК-1, что связано с существенно большим разбавлением исходной головной смеси, содержащей гафний, при приготовлении данных образцов (в 10 и 100 раз соответственно) по сравнению с головными смесями, содержащими другие элементы (3 и 10 раз соответственно).

Таблица 5

Результаты исследования степени неоднородности материалов образцов СО ФЦК

Источник сигнала	СО ФЦК -1				СО ФЦК-2				СО ФЦК-3			
	<i>F</i>	<i>CV_r</i> , %	<i>CV_{ma}</i> , %	<i>CV_H</i> , %	<i>F</i>	<i>CV_r</i> , %	<i>CV_{ma}</i> , %	<i>CV_H</i> , %	<i>F</i>	<i>CV_r</i> , %	<i>CV_{ma}</i> , %	<i>CV_H</i> , %
Al ⁺ 27	2,37	16,6	9,73	1,38	4,70	4,57	4,40	0,62	1,21	3,57	1,19	0,17
Ti ⁺ 49	3,45	12,3	9,59	1,36	9,73	4,19	6,18	0,87	4,66	4,12	3,94	0,56
Cr ⁺ 52	10,22	5,01	7,60	1,07	9,21	2,96	4,24	0,60	1,67	2,65	0,88	0,12
Fe ⁺ 57	6,76	5,36	6,43	0,91	2,99	6,81	4,80	0,68	2,16	2,86	1,54	0,22
Sn ⁺ 120	7,52	6,87	8,77	1,24	2,91	8,40	5,81	0,82	2,78	4,40	2,94	0,42
Hf ⁺ 180	46,3	6,43	21,6	3,06	26,8	4,87	12,3	1,75	5,30	2,23	2,31	0,33
Si 251,6 нм	1,33	13,1	4,38	0,62	1,56	14,6	4,87	0,69	1,25	10,1	3,37	0,48

Примечание: жирным шрифтом выделены варианты, у которых $F < F_{кр}$.

Стабильность СО оценивали методом «ускоренного старения», выдерживая материалы при температуре $T_3 = 300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. В соответствии с [26] данное время эквивалентно пребыванию образцов в естественных условиях хранения в течение $9,1 \cdot 10^4$ лет. После эксперимента не отмечено никаких изменений внешнего вида и структуры образцов. Степень устойчивости материалов контролировали путем сравнения полученных в одинаковых условиях аналитических сигналов, воспроизводимых от подготовленных к измерениям по методике [19] образцов до и после термической обработки. Оценки, выполненные для наиболее критичного материала СО ФЦК-3, как характеризующегося наименьшими относительными погрешностями аттестованных значений, дают значение периода неизменности состава, превышающее $6 \cdot 10^3$ лет. Эта оценка настолько велика, что не оставляет сомнений в высокой устойчивости материалов комплекта СО ФЦК и определяет возможность присвоения экземпляру срока годности по крайней мере 20 лет. При этом прогнозируемая относительная погрешность от нестабильности за 20 лет оказывается настолько малой (она не превышает 0,01 от погрешности неоднородности), что эту составляющую в расчетах погрешности СО можно не учитывать.

В то же время, будучи дисперсными объектами, образцы в той или иной мере подвержены сегрегации. Кроме того, ряд аттестуемых компонентов может быть потерян при хранении в результате воздействия агрессивных газообразных реагентов в воздушной среде лаборатории. Поэтому для обеспечения долговременной стабильности СО (20 и более лет) рекомендована фасовка материалов сразу после их приготовления мелкими порциями практически однократного использования (10–30 г) в герметично закрывающиеся пластиковые емкости.

Таким образом, оценку полной погрешности аттестуемой величины можно рассчитать по формуле:

$$\Delta = 2\sqrt{\frac{\Delta_A^2}{3} + S_H^2}. \quad (6)$$

Результаты выполненных расчетов приведены в табл. 6.

Анализ представленных значений и данных табл. 4, в которой приведены аттестованные значения и погрешности синтеза СО, показывает, что в старшем образце (СО ФЦК-3) погрешность установления массовой доли элементов практически полностью определяется погрешностью неоднородности, в то время как в младшем (СО ФЦК-1) для некоторых элементов начинает доминировать погрешность, обусловленная

Таблица 6

Рассчитанные значения доверительных границ относительной погрешности массовой доли элементов при доверительной вероятности 0,95 в образцах СО ФЦК, %

Элемент	Доверительные границы относительной погрешности массовой доли, %		
	СО ФЦК-3	СО ФЦК-2	СО ФЦК-1
Al	±0,67	±3,54	±11,1
Cr	±0,42	±2,16	±4,7
Fe	±0,62	±2,60	±9,8
Hf	±0,66	±3,50	±6,2
Si	±1,02	±3,22	±11,0
Sn	±0,83	±1,65	±2,5
Ti	±1,17	±1,84	±3,1

неточным установлением их содержания в основе. Особо следует подчеркнуть, что в подавляющем большинстве случаев погрешности установления содержания основного компонента в примененных нами реактивах не оказывают существенного влияния на формирование суммарного значения погрешности СО. Тем более это относится к погрешности отбора навесок на весах специального класса точности (PM 1200) при приготовлении комплекта путем разбавления материалов основой. В целом значения метрологических характеристик комплекта удовлетворяют требованиям технического задания.

Оценивание взаимной согласованности образцов в комплекте, правильности характеристики материалов и возможности использования по назначению было выполнено на АО «ЧМЗ» в условиях методик [2–4], для метрологического обеспечения которых предназначен синтезированный комплект. При реализации методик [2, 3] выполнена градуировка атомно-эмиссионных спектрометров по образцам СО ФЦК, полученные градуировочные зависимости приведены на рис. 2. При этом установлено, что для Al, Sn, Si и Ti условия измерений, установленные в методике, обеспечивают удовлетворительное качество градуировки, так как градуировочные графики аппроксимированы линейными уравнениями с угловыми коэффициентами, близкими к 1. В то же время графики по предложенным в методике аналитическим линиям Cr 302,16 нм и Fe 259,94 нм имеют малые угловые коэффициенты. По нашему мнению, в случае хрома это связано с наложением на аналитическую линию Cr 302,16 нм линии циркония, не приведенной в справочниках. Лучшие результаты

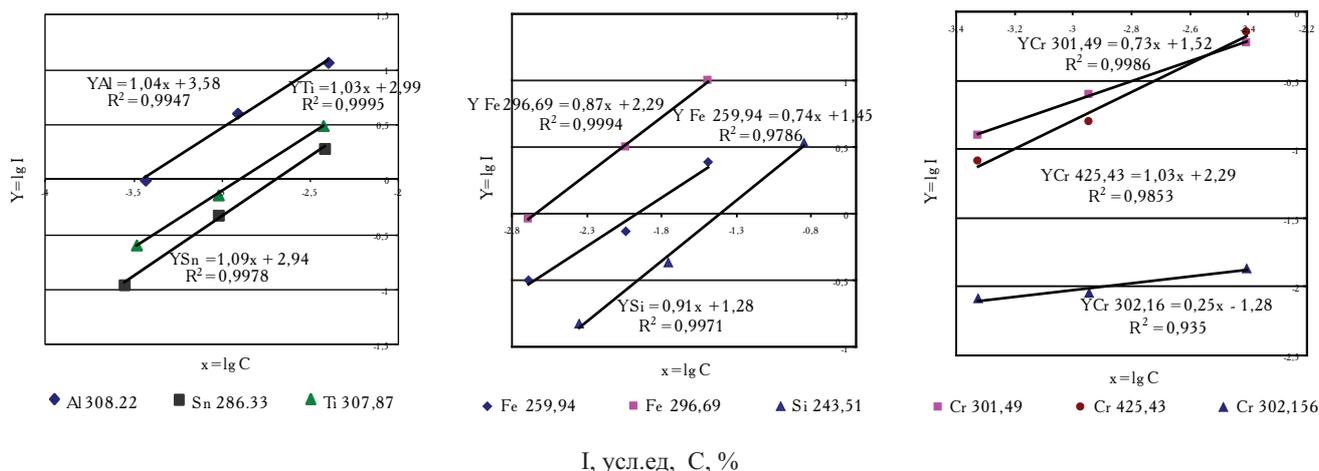


Рис. 2. Градуировочные зависимости, воспроизведенные с применением СО ФЦК в условиях методик [2, 3]

достигаются при использовании в качестве аналитических линий Cr 301,49 нм и, особенно, Cr 425,43 нм (рис. 2). В случае железа низкий угловой коэффициент градуировочной зависимости обусловлен, по-видимому, малой чувствительностью линии Fe 259,94 нм, поэтому предпочтительно применение в качестве аналитической линии Fe 296,69 нм (рис. 2).

С точки зрения применения СО по назначению важна адекватность по физико-химическим характеристикам синтезированных материалов образцам, действующим на АО «ЧМЗ». Для доказательства этого при использовании АЭ ДВ методик [2, 3] после градуировки аппаратуры с применением СО ФЦК было определено содержание аттестуемых элементов в образце для контроля точности (ОК), используемом в лаборатории предприятия. Результаты измерений концентрации аналитов в ОК представлены в табл. 7.

В условиях рентгенофлуоресцентной методики [4] адекватность материалов доказали следующим образом. Спектрометр отградуировали с использованием стандартных образцов предприятия, после чего определили содержание гафния в образцах комплекта СО ФЦК (табл. 8). Относительные отклонения результатов определения элементов во всех случаях не превосходят относительной погрешности методик в условиях повторяемости, составляющих в атомной эмиссионной методике для хрома 24 %, для остальных элементов – 32 %, в рентгенофлуоресцентной для гафния – 14 %.

Таким образом, представленные на рис. 2, в табл. 7 и 8 результаты свидетельствуют о хорошей согласованности образцов в комплекте и достаточной адекватности СО ФЦК образцам предприятия.

Таблица 7
Значения массовой доли элементов в ОК

Элемент	Массовая доля, %		Отклонение, %	
	Аттестовано	Определено	Абсолютное	Относительное
Al	0,00117	0,00145	0,00028	23,9
Cr	0,0043	0,0052	0,0009	20,9
Fe	0,0116	0,0095	-0,0021	-18,1
Si	0,0116	0,0136	0,0020	17,2
Sn	0,00110	0,00088	-0,00022	-20,0
Ti	0,00110	0,00098	-0,00012	-10,9

Таблица 8
Сравнение аттестованного и экспериментально оцененного содержания Hf в материалах СО ФЦК

Индекс СО	Массовая доля Hf, %		Относительное отклонение, %
	Аттестовано	Определено	
СО ФЦК-1	0,00177	0,00167	-5,6
СО ФЦК-2	0,0203	0,0216	6,4
СО ФЦК-3	0,2003	0,186	-7,1

Таблица 9

Воспроизведенные ГВЭТ 196–1–2012 значения массовой доли элементов в СО ФЦК

Элемент	Массовая доля элементов в СО ФЦК, %			a	b	R ²
	СО ФЦК-3	СО ФЦК-2	СО ФЦК-1			
Al	0,00408	0,00124	0,00037	1,025	0,0000	1,0000
Cr	0,0040	0,00114	0,00045	1,026	0,0000	1,0000
Fe	0,0320	0,0089	0,0021	0,9968	0,0000	0,9999
Hf	0,200	0,0198	0,0018	0,9996	0,002	1,0000
Si	0,145	0,018	0,0045	1,020	-0,0001	1,0000
Sn	0,00385	0,00096	0,00031	1,007	0,0000	1,0000
Ti	0,00379	0,00096	0,00033	1,018	0,0000	1,0000

Испытания СО в целях утверждения типа

Испытания СО в целях утверждения типа были выполнены в Лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» (г. Екатеринбург) на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196–1–2012 [20], основанном на применении метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов и спектрометра NexION-300D (Perkin Elmer). Результаты испытаний, отраженные в протоколе № 39–251 от 03.12.2014 [27], воспроизведены в табл. 9. В этой таблице также приведены параметры уравнения $y = ax + b$, линейно связывающие аттестуемое значение (x) с воспроизведенным на ГВЭТ 196–1–2012 (y), а также характеристика достоверности аппроксимации связи между y - и x -линейной зависимостью – коэффициента детер-

минантности R^2 . Теоретически при отсутствии грубых погрешностей значение a должно быть равно 1, а $b = 0$. Такое состояние наблюдается для всех аттестуемых элементов-примесей. Близость значения R^2 к единице свидетельствует о хорошей взаимной согласованности образцов в комплекте.

Актом ФГУП «УНИИМ» результат испытаний признан положительным, на основании чего тип СО ФЦК утвержден Росстандартом и зарегистрирован под номером ГСО 10593–2015. В настоящее время образцы используют на АО «ЧМЗ» для градуировки аппаратуры и контроля точности методик анализа ФЦК.

Работа выполнена в рамках договора № П976.210.028/13-2013 от 23.09.2013 между АО «ЧМЗ» и УрФУ «Изготовление и утверждение типа комплекта государственных (отраслевых) стандартных образцов состава фторцирконата калия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. С. 193–194.
2. ОИ 001.448–98. Фторцирконат калия. Методика спектрального определения массовых долей примесей алюминия, железа, кремния, олова, титана: Методические указания / АО «Чепецкий механический завод». Глазов, 1998. 15 с.
3. МВИ 08–181–2008. Хром. Методика выполнения измерений массовой доли во фторцирконате калия методом атомно-эмиссионной спектрометрии: Методические указания / АО «Чепецкий механический завод». Глазов, 2008. 21 с.
4. ОИ 001.639–2007. Гафний, цирконий. Рентгенофлуоресцентный метод измерения массовых долей в продуктах производства фторцирконата калия: Методические указания / АО «Чепецкий механический завод». Глазов, 2007. 12 с.
5. ГОСТ 8.315–97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. Минск: Стандартинформ, 2008. 28 с.
6. Стандартный образец состава фторцирконата калия (комплект СО ФЦК). Техническое задание / УрФУ – АО «ЧМЗ». Екатеринбург – Глазов, 2013. 5 с.
7. МИ 1992–98 ГСИ. Стандартные образцы, приготовленные методом смешивания. Аттестация по процедуре приготовления. Основные положения. Екатеринбург, 1998. 11 с.

8. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Музгин В.Н. Проблемы разработки стандартных образцов состава чистых материалов, аттестуемых расчетным способом // Измерительная техника. 1999. № 10. С. 66–67.
9. 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.
10. Годнева М.М., Мотов Д.Л. Химия фтористых соединений циркония и гафния. Л.: Наука, 2012. 115 с.
11. Годнев М.М., Мотов Д.Л. Химия подгруппы титана. Сульфаты, фториды, фторсульфаты из водных сред. М.: Наука, 2006. 302 с.
12. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1963. 342 с.
13. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома / под ред. И.П. Алимарина. М.: Наука, 1979. (Серия: Аналитическая химия элементов). С. 19–20.
14. Сливаковский В.Б. Аналитическая химия олова / под ред. И.П. Алимарина. М.: Наука, 1975. (Серия: Аналитическая химия элементов). С. 11–12.
15. ГОСТ 9428–73 Реактивы. Кремний (IV) оксид. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1993. 10 с.
16. Коузов П.А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия, 1987. 264 с.
17. Суспензия оксида кремния. Методика измерений массовой доли кремния гравиметрическим методом. Инструкция № 018–СО–2013. ФР.1.31.2016.23654. Екатеринбург: АИЦ-РАЛ УрФУ, 2013. 7 с.
18. Свойства органических соединений: Справочник / под ред. А.А. Потехина. Л.: Химия, 1984. С. 428–429.
19. Методика измерения скорости счета ионов (ионных токов) в водных растворах масс-спектрометрическим методом. Инструкция № 020–СО–2014. ФР.1.31.2016.23655. Екатеринбург: АИЦ-РАЛ УрФУ, 2014. 7 с.
20. ГВЭТ 196–1–2012 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах // РОССТАНДАРТ [сайт]. URL: http://fif.vniiftri.ru/DB/com/index.htm?RU,REEST_EV.
21. Протокол / ФГУП «УНИИМ». Екатеринбург, 2014. 2 с. Инв. № 38–251 от 03.12.2014.
22. ГОСТ 22180–76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2004. 11 с.
23. Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
24. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. М.: Наука, 1983. 416 с.
25. ГОСТ 8.531–2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Изд-во стандартов, 2003. 15 с.
26. Р 50.2.031–2003 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. М.: Изд-во стандартов, 2004. 12 с.
27. Протокол / ФГУП УНИИМ. Екатеринбург, 2014. 2 с. Инв. № 39–251 от 03.12.2014.

The article is received: 18.11.2016.

The article is corrected : 28.11.2016.

УДК 006.9:53.089.68:546.32

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-47-60

MATERIAL SYNTHESIS AND EVALUATION OF METROLOGICAL CHARACTERISTICS OF POTASSIUM FLUOZIRCONATE CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

D.G. Lisienko, M.A. Dombrovskya, E.D. Kubrina, N.Ya. Varkentin

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin,
19, ul. Mira, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation
E-mail: lis-dg@yandex.ru

The relevance of the study. *For metrological support of control methods for composition of potassium fluozirconate, used in the production of metallic zirconium, applied in various technical fields, including nuclear power, electronics, chemical engineering.*

The purpose: *development of synthesis technology, and determination of metrological characteristics of certified reference material for composition of potassium fluozirconate (set), intended for metrological support of measuring element mass fraction: hafnium (Hf), silicon (Si), iron (Fe), aluminium (Al), chromium (Cr), tin (Sn), titanium (Ti) in potassium fluozirconate.*

Research methods: *x-ray diffraction, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, atomic-emission spectral analysis with arc excitation, mass spectral analysis, X-ray fluorescence analysis.*

Results. *As a result of research a set of certified reference materials for composition of potassium fluozirconate is developed and produced. The CRM type is approved by Federal Agency on Technical Regulating and Metrology and registered in State Register of Approved Reference Material Types under number GSO 10593-2015.*

Key words: certified reference material, potassium fluocirconate, synthesis, certification by preparation procedure.

- ✓ **When quoting reference:** Lisienko D.G., Dombrovskya M.A., Kubrina E.D., Varkentin N.Ya. Sintez materialov i otsenka metrologicheskikh kharakteristik standartnogo obraztsa sostava ftortsirkonata kaliia [Synthesis and evaluation of metrological characteristics of potassium fluozirconate certified reference material]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2016, No. 3, pp. 47–60. (In Russian). DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-47-60.

REFERENCES

1. Zelikman A.N., Korshunov B.G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgiya, 1991, pp.193–194. (In Russian).
2. OI 001.448–98. Ftortsirkonat kaliia. Metodika spektralnogo opredeleniia massovykh dolej primesej aliuminiia, zheleza, kremniia, olova, titana [Methodology guidelines: Potassium fluocirconate. Procedure for spectral determination of mass fractions of aluminium, iron, silicon, tin, titanium impurities]. Glazov, AO “Chepeckij mekhanicheskij zavod”, 1998, p. 15. (In Russian).
3. MVI 08–181–2008. Hrom. Metodika vypolneniia izmerenij massovoj doli vo ftortsirkonate kaliia metodom atomno-ëmissionnoj spektrometrii [Methodology guidelines: Chromium. Procedure for measuring mass fraction in potassium fluocirconate by atomic emission spectrometry]. Glazov, AO “Chepeckij mekhanicheskij zavod”, 2008, p. 21. (In Russian).
4. OI 001.639–2007. Gafnij, tsirkonij. Rentgenofluorestsentnyj metod izmereniia massovykh dolej v produktakh proizvodstva ftortsirkonata kaliia [Methodology guidelines: Hafnium, zirconium. X-ray fluorescence method of measuring mass fractions in potassium fluocirconate products]. Glazov, AO “Chepeckij mekhanicheskij zavod”, 2007, p.12. (In Russian).
5. GOST 8.315–91 GSI. Standartnye obraztsy. Osnovnye polozheniia, poriadok razrabotki, attestatsii, utverzhdeniia, registratsii i primeneniia [State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials. Basic principles, ways of development, certification, approval, registration and use]. Moscow, Izdatelstvo standartov, 1991, 39 p. (In Russian).
6. *Tekhnicheskoe zadanie. Standartnyj obrazets sostava ftortsirkonata kaliia (komplekt SO FCK)*. [Technical specifications. Certified reference material for composition of potassium fluocirconate (SO FCK set)]. UrFU – AO “ChMZ”. Ekaterinburg–Glazov, 2013. p. 5. (In Russian).
7. MI 1992–98 GSI. Metrologicheskaiia attestatsiia standartnykh obraztsov sostava veshchestv i materialov po protsedure prigotovleniia. Osnovnye polozheniia [State system for ensuring the uniformity of measurements. Metrological certification of reference materials of compositions of substance and materials for preparation procedure. Main principles]. Ekaterinburg, 1998, 11 p. (In Russian).
8. Lisienko D.G., Dombrovskya M.A., Muzgin V.N. Problemy razrabotki standartnykh obraztsov sostava chistykh materialov, attestuemnykh rashchetnym sposobom [Problems of the development of reference materials for composition of pure materials, certified by calculation method]. *Izmeritelnaia tekhnika – Measurement Techniques*, 2010, No. 10, pp. 66–67. (In Russian)
9. Lisienko D.G., Dombrovskya M.A. Standartnye obraztsy sostava grafitovogo kollektora mikroprimesej: sintez, attestatsiia, primeneniie [Certified reference materials of graphite collector of microimpurities: synthesis certification, application]. *Analitika i kontrol*, 2005, vol. 9, No. 3, pp. 285–294. (In Russian).

10. Godneva M. M., Motov D. L. *Khimiia ftoristykh soedinenij tsirkoniia i gafniia* [Chemistry of zirconium and hafnium fluoride compounds]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2012, p. 115. (In Russian).
11. Godnev M.M., Motov D.L. *Khimiia podgruppy titana. Sulfaty, ftoridy, ftorsulfaty iz vodnykh sred* [Titanium subgroup chemistry. Sulphates, fluorides, fluorosulphates of aqueous media]. Moscow, Nauka Publ., 2006, p. 302. (In Russian).
12. Bljumental U.B. *Khimiia tsirkoniia* [Zirconium chemistry]. Moscow, Publ. of foreign literature, 1963, p. 342. (In Russian).
13. Lavruhina A.K., Jukina L.V. *Analiticheskaia khimiia khroma* [Chromium analytical chemistry]. *Analiticheskaia khimiia elementov* [Analytical chemistry of elements]. Moscow, Nauka Publ., 1979, pp. 19–20. (In Russian).
14. Spivakovskij V.B. *Analiticheskaia khimiia olova* [Tin analytical chemistry]. *Analiticheskaia khimiia elementov* [Analytical chemistry of elements]. Moscow, Nauka Publ., 1975, pp. 11–12. (In Russian).
15. GOST 9428–73 *Reaktivy. Kremnij (IV) oksid. Tekhnicheskie usloviia* [Reagents. Silicon (IV) oxide. Specifications]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1993, p. 10. (In Russian).
16. Kouzov P. A. *Osnovy analiza dispersnogo sostava promyshlennykh pylej i izmelchënykh materialov* [Basic principles of the analysis of particle size of industrial dusts and grinded materials] Leningrad, Publ. Chemistry, 1987, p. 264. (In Russian).
17. *Suspenziia oksida kremniia. Metodika izmerenij massovoj doli kremniia gravimetricheskim metodom. Instruktsiia № 018-SO-2013* [Silicon oxide suspension. Procedure for measuring silicon mass fraction by gravimetric method. Instruction No. 018-CO-2013]. Ekaterinburg, AIC-RAL UrFU, 2013, p. 7. (In Russian).
18. Potehin A.A. *Svoystva organicheskikh soedinenij. Spravochnik* [Organic compound properties. Handbook]. Leningrad, Publ. Chemistry, 1984, pp. 428–429. (In Russian).
19. *Metodika izmereniia skorosti schëta ionov (ionnykh tokov) v vodnykh rastvorakh mass-spektrometricheskim metodom. Instruktsiia № 020-SO-2014* [Procedure for measuring ion counting rate (ionic currents) in aqueous solutions by mass-spectrometry. Instruction No. 020-CO-2014]. Ekaterinburg, AIC-RAL UrFU, 2014, p. 7. (In Russian).
20. GVJeT 196–1–2012 *Gosudarstvennyj vtorichnyj étalon edinits massovoj doli i massovoj (moliarnoj) kontsentratsii metallov v zhidkikh i tvërдыkh veshchestvakh i materialakh* [State secondary measurement standard of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in liquid and solid substances and materials]. Available at: http://fif.vniiftri.ru/DB/com/index.htm?RU,REEST_EV (In Russian).
21. Protocol No. 38-251 03.12.2014. FGUP UNIIM, Ekaterinburg, 2014. p. 2. (In Russian).
22. GOST 22180–76 *Reaktivy. Kislota shchavel'evaia. Tekhnicheskie usloviia* [Reagents. Oxalic acid. Specifications]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2004, p.11. (In Russian).
23. Nalimov V.V. *Primenenie matematicheskoi statistiki pri analize veshchestva* [Application of mathematical statistics in the analysis of substance]. Moscow, 1960. p. 430. (In Russian).
24. Bolshev L.N., Smirnov N.V. *Tablitsy matematicheskoi statistiki* [Mathematical statistics tables]. Moscow, Publ. Nauka, 1983, p. 416. (In Russian).
25. GOST 8.531–2002 *GSI. Standartnye obraztsy sostava monolitnykh i dispersnykh materialov. Sposoby otsenivaniia odnorodnosti* [State system for ensuring the uniformity of measurements Reference materials of composition of solid and disperse materials Ways of homogeneity assessment]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2003, 15 p. (In Russian).
26. R 50.2.031–2003 *GSI. Standartnye obraztsy sostava i svojstv veshchestv i materialov. Metodika otsenivaniia kharakteristiki stabil'nosti* [State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition and properties of substance and materials. Procedure to evaluate the stability]. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2004, 12 p. (In Russian).
27. Protocol No. 39–251 03.12.2014. FGUP UNIIM, Ekaterinburg, 2014, p. 2. (In Russian).