

УДК 05.11.15

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ МЕТОДОВ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ (ИСП-СО),
РАЗРАБОТАННЫЕ ВО ФГУП «ВНИИФТРИ»**

Т.П. Столбоушкина, А.А. Стахеев

ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.
mera@vniiftri.ru

Для метрологического обеспечения высокоточных методов с индуктивно связанной плазмой во Всероссийском научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ВНИИФТРИ) разработаны четыре типа стандартных образцов состава водного раствора металлов (ИСП-СО). Допустимые аттестованные значения массовой доли элемента (массовой концентрации) в разработанных ИСП-СО варьируются от 800 до 1200 мг/кг (от 800 до 1200 мг/дм³). Разработанные ИСП-СО могут быть использованы для обеспечения метрологической прослеживаемости измерений неорганических компонентов в водных растворах до Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, водный раствор, стандартный образец, анализ воды, неорганический компонент, свинец, литий, кобальт, кадмий.

**REFERENCE MATERIALS FOR METHODS
WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA (ISP-SO),
DEVELOPED IN FSUE “VNIIFTRI”**

T.P. Stolboushkina, A.A. Staheev

FSUE “VNIIFTRI”, Mendeleevo, Moscow region
mera@vniiftri.ru

For the metrological support of high-precision methods with inductively coupled plasma at the Russian metrological institute of technical physics and radio engineering (VNIIFTRI) four types of reference materials of the composition of an aqueous solution of metals (ISP-SO) have been developed.

Allowed certified values of the mass fraction of the element (mass concentration) in the developed ICP-SO vary from 800 to 1200 mg/kg (from 800 to 1200 mg/dm³). The developed ICP-SO can be used to ensure metrological traceability of measurements of inorganic components in aqueous solutions to the State primary standard of units of mass fraction and mass (molar) concentration of inorganic components in aqueous solutions based on the gravimetric and spectral methods of GET 217-2018.

Key words: mass spectrometry with inductively coupled plasma, optical emission spectroscopy with inductively coupled plasma, aqueous solution, reference material, water analysis, inorganic component, lead, lithium, cobalt, cadmium.

Введение

Одной из важнейших задач науки и промышленности является совершенствование измерений, проводимых в области химии. Это определяется логикой и темпами развития общества и технологий. В современных условиях технического прогресса с каждым годом становится всё более актуальным вопрос контроля качества различных веществ и материалов.

В настоящее время для качественного и количественного анализа химического состава веществ и материалов одними из самых распространённых являются методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС). Для осуществления химического анализа методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС необходимо знание точного вида градуировочной функции. Очевидно, что для осуществления градуировки необходим, прежде всего, набор образцов с установленными метрологическими характеристиками. В связи с этим, надёжные измерения зависят от наличия определённых стандартных образцов, прослеживаемых до государственных первичных эталонов.

В данной работе представлены результаты разработки четырёх типов ИСП-СО, их основные особенности и отличия. ИСП-СО, разработанные во ВНИИФТРИ, являются важнейшим звеном в цепи прослеживаемости измерений до Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018.

1. Материалы и методы

В ходе предварительных экспериментов для каждого типа стандартного образца подбирался исходный материал. Для оценки чистоты исходного материала был выбран метод «100% минус сумма примесей». Массовую долю основного компонента (W) рассчитывали по уравнению (1):

$$W = 100\% - \sum_i w_i - \sum_j \frac{LOD_j}{2}, \quad (1)$$

где w — массовая доля измеренных примесных элементов, %; LOD — предел обнаружения необнаруженных примесных элементов, %.

В качестве растворителей были выбраны азотная кислота и деионизованная вода, которые обязательно подвергаются предварительной очистке. Азотная кислота HNO_3 очищается путём двойной перегонки без кипения, очистка воды проводится на специальной многоступенчатой системе водоподготовки. Примесный состав растворителей (азотная кислота и деионизованная вода) оценивается на ГЭТ 217-2018.

Основной целью при разработке стандартного образца является определение его метрологических характеристик (массовой доли и массовой концентрации неорганического компонента), включая погрешность и неопределённость аттестованных значений. Массовую долю аттестуемого компонента (A_m) в ИСП-СО оценивали по уравнению (2):

$$A_m = \frac{\omega_1 \cdot m_1 + \omega_2 \cdot m_2}{m_1 + m_2}, \quad (2)$$

где ω_1, ω_2 — массовая доля аттестуемого компонента в исходном материале и растворителе соответственно; m_1, m_2 — масса навески исходного материала и растворителя соответственно.

Массовую концентрацию аттестуемого компонента (A_v) в ИСП-СО оценивали по уравнению (3):

$$A_v = A_m \cdot \rho \quad (3)$$

где A_m — массовая доля аттестуемого компонента в ИСП-СО; ρ — плотность материала ИСП-СО.

Метрологические характеристики ИСП-СО оценивали в соответствии с РМГ 93-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов и ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

Составляющие неопределённости измерений для гравиметрического приготовления материала ИСП-СО представлены на рис. 1 в виде диаграммы «причина — следствие».

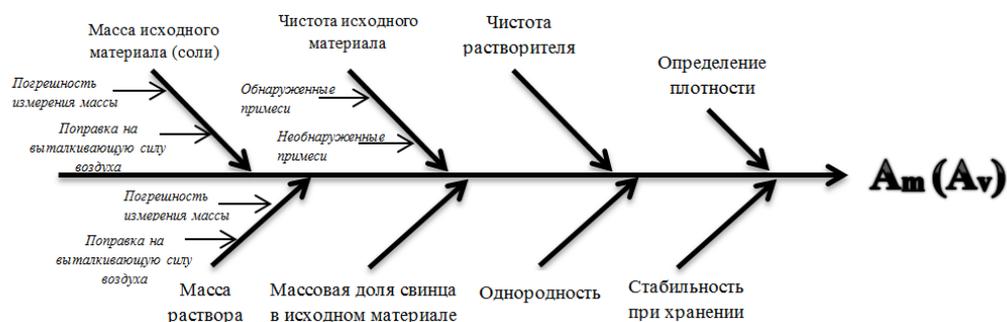


Рис. 1. Диаграмма «причина — следствие» для составляющих неопределённости гравиметрического приготовления ИСП-СО

2. Результаты и обсуждения

Достоверность аттестованного значения массовой доли аттестуемого компонента в разработанном ИСП-СО была подтверждена двумя независимыми методами, включая расчётно-экспериментальный метод гравиметрического приготовления и метод измерений массовой доли компонента на

ГЭТ 217-2018. Результаты измерений, полученные с использованием обоих вышеуказанных методов, хорошо согласуются в пределах своих неопределённостей. Аттестованное значение ИСП-СО принято равным значению, полученному по расчётно-экспериментальному методу гравиметрического приготовления. Метрологические характеристики ИСП-СО приведены в таблице 1.

Таблица 1
Метрологические характеристики ИСП-СО производства ВНИИФТРИ

Наименование	Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значений	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО ($P = 0,95$), %	Допускаемое значение относительной расширенной неопределённости аттестованного значения СО ($k = 2$; $P = 0,95$), %
Стандартный образец состава водного раствора лития (ИСП-СО Li)	Массовая доля, мг/кг Массовая концентрация, мг/дм ³	800 – 1200	±0,5	0,5
Стандартный образец состава водного раствора кобальта (ИСП-СО Co)				
Стандартный образец состава водного раствора кадмия (ИСП-СО Cd)				
Стандартный образец состава водного раствора свинца (ИСП-СО Pb)				

Разработанные ИСП-СО можно смело применять для градуировки средств измерений с индуктивно связанной плазмой, поскольку их разработка проводилась с учётом специфических требований данных методов. Помимо всего прочего, одним из основных преимуществ ИСП-СО является то,

что, кроме аттестованного значения массовой концентрации компонента, у ИСП-СО аттестовано значение массовой доли компонента. Характеристика массовой доли компонента в растворе позволяет использовать более точный метод приготовления градуировочных растворов. Внедрение гравиметрического приготовления растворов повышает качество результатов аналитических измерений за счёт снижения неопределённости, связанной с подготовкой растворов. Так, относительная погрешность заводской калибровки мерных колб класса А составляет до 0,20%. Помимо колб при приготовлении растворов используются пипетки, которые имеют относительную погрешность дозирования до 0,60%. Это без учёта возможной человеческой ошибки оператора, связанной с принятием решения, когда колба заполнена до отметки, и без учёта влияния изменений температуры в лаборатории (колбы калибруются при 20 °С). При этом абсолютная погрешность современных аналитических весов составляет не более 0,5 мг. В случае работы с уже существующей методикой, где химик-аналитик должен работать с использованием значений массовой концентрации неорганических компонентов, он также может использовать ИСП-СО, поскольку он имеет вторую аттестованную характеристику — массовую концентрацию компонента в материале ИСП-СО.

Методы с индуктивно связанной плазмой, как правило, не требуют большого объёма проб. Зачастую для анализа достаточно 1–5 мл раствора. Использование волюмометрического способа приготовления проб приводит к чрезмерному использованию дорогостоящих растворителей и веществ, и, соответственно, приводит к гораздо большему количеству отходов. Гравиметрический способ пробоподготовки значительно снижает количество расходуемого растворителя и вещества и значительно уменьшает количество отходов. Также при гравиметрическом методе пробоподготовки химик может использовать одноразовую лабораторную пластиковую посуду, что предотвратит возможность перекрёстного загрязнения образцов.

Заключение

Во ВНИИФТРИ успешно разработаны четыре типа ИСП-СО (рис. 2). Однородность, стабильность и неопределённость были достаточно изучены. ИСП-СО могут использоваться для обеспечения метрологической прослеживаемости измерений неорганических компонентов в водных растворах. Аттестованное значение содержания компонента, выраженное в единицах мг/кг, позволит использовать более точный гравиметрический метод приготовления растворов, в то время как аттестованное значение, выраженное в мг/дм³, позволит, при необходимости, использовать более привычный и быстрый волюмометрический метод.



Рис. 2. ИСП-СО, разработанные во ВНИИФТРИ (ИСП-СО Рb и ИСП-СО Со)

Литература

1. General Chapter <31> Volumetric Apparatus, USP 35-NF 30.
2. РМГ 93-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.
3. ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).