

УДК 006.91+544.6.076

**О РЕЗУЛЬТАТАХ УЧАСТИЯ РАЗРАБАТЫВАЕМОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ВОДНЫХ  
РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО И  
СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ В СЛИЧЕНИЯХ РАБОЧЕЙ  
ГРУППЫ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ  
МЕЖДУНАРОДНОГО БЮРО МЕР И ВЕСОВ**

**А.А. Стахеев, Т.П. Столбоушкина**

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

*В работе применены метод гравиметрических стандартных добавок применительно к масс-спектрометрии и оптико-эмиссионной спектроскопии и метод масс-спектрометрии с изотопным разбавлением для измерений примесей в питьевой воде, порошке кожи и пищевых добавках. Проведен анализ источников неопределенности измерений. В качестве подтверждения корректности указанных методов измерений приведены результаты участия аппаратуры разрабатываемого первичного эталона в международных сличениях: SIM.QM-S7 «Trace Metals in Drinking Water», CCQM-K128 «Measurement of Heavy Metals and Organo-Tin in Leather Powder» и APMP.QM-S10 «Elements in Food Supplement».*

*Method of gravimetric standard additives applicable to mass spectrometry and optical emission spectroscopy and method of spectrometry with isotopic dilution for measurements of impurities in drinking water, powder of leather and food additives are applied in work. The analysis of sources of measurements uncertainty was carried out. As a confirmation of correctness of the indicated methods of measurements, results of equipment involved in development of primary standard in the international comparisons: SIM.QM-S7 “Trace Metals in Drinking Water”, CCQM-K128 “Measurement of Heavy Metals and Organo-Tin in Leather Powder” and APMP.QM-S10 “Elements in Food Supplement” are provided.*

*Ключевые слова: разрабатываемый государственный первичный эталон, методы измерений, водные растворы, международные сличения.*

*Key words: development of primary standard, methods of measurements, drinking water, international comparisons.*

В последние годы стало ясно, что потребность в надежных и сопоставимых на международном уровне результатах измерений, их прослеживаемость к эталонам физических величин значительно возросла. Одной из характеристик метрологических возможностей страны является число строчек калибровочных и измерительных возможностей («КИВ» или английский аналог «СМС») в базе данных международных метрологических организаций, например, Международного бюро мер и весов (МБМВ) [1].

Проблема обеспечения человечества пресной водой и продуктами питания как животного, так и растительного происхождения выдвигает точность измерений концентрации примесей на одно из приоритетных мест развития. В настоящее время в части измерения массовой концентрации неорганических компонентов в водных растворах и пищевых продуктах (число строчек КИВ) Россия серьезно отстает от развитых стран. Проведенный анализ измерительных возможностей ведущих стран в части определения концентрации неорганических компонентов в воде и пищевых продуктах позволил сделать вывод о том, что все рассмотренные страны используют примерно одни и те же методы анализа, а именно, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и атомно-абсорбционная спектрометрия, которые являются первичными методами. Первичный метод измерений – метод, имеющий наивысшие метрологические свойства, модель (математическое уравнение), реализация которого полностью описаны и понята в терминах СИ. Причем наиболее применяемым является метод масс-спектрометрия с изотопным разбавлением ввиду того, что он является абсолютным методом в отличие от вышеуказанных методов [2].

Измерения содержания примесей токсичных элементов и тяжелых металлов в питьевой воде, пищевых продуктах и текстильной продукции является крайне важным и повсеместно проводимым анализом. Однако в настоящее время нет единого универсально применимого подхода, поскольку перечень нормируемых элементов и их нормы различаются в стандартах на питьевую воду, пищевые продукты и текстильную продукцию в разных странах и регионах. Для обеспечения сопоставимости результатов измерений различных стран Консультативный Комитет по количеству вещества (КККВ) МБМВ организовал ряд сличений: SIM.QM-S7 «Trace Metals in Drinking Water», CCQM-K128 «Measurement of Heavy Metals and Organo-Tin in Leather Powder» и APMP.QM-S10 «Elements in Food Supplement», целью которых стало улучшение, подтверждение и предоставление измерительных возможностей различных национальных метрологических институтов (НМИ) и назначенных институтов (НИ), необходимых для подтверждения/заявления на стоки КИВ в области измерений токсичных элементов и тяжелых металлов в пресных водах, порошке кожи, пищевых добавках и аналогичных матрицах.

Во всех проводимых сличениях для снижения концентрации целевых элементов в «пустой» пробе и минимизации рисков загрязнения была применена процедура обработки пластиковой посуды из полиэтилена высокой

плотности, наконечников для пипеток и центрифужных пробирок в ультразвуковой ванне в четыре этапа с использованием разбавленной перегнанной азотной кислоты и деионизованной воды, и обработка в шесть этапов для посуды из перфторалкоксидного полимера с дополнительным использованием концентрированной перегнанной азотной кислоты [3].

Натрий и медь в питьевой воде были измерены масс-спектрометрией с индуктивно связанной плазмой методом стандартных добавок. Для повышения точности анализа было осуществлено следующее: все приготовления растворов производились гравиметрически; во всех измерениях применялся внутренний стандарт; проводилась предварительная проверка интенсивностей сигналов образцов для изотопов натрия и меди.

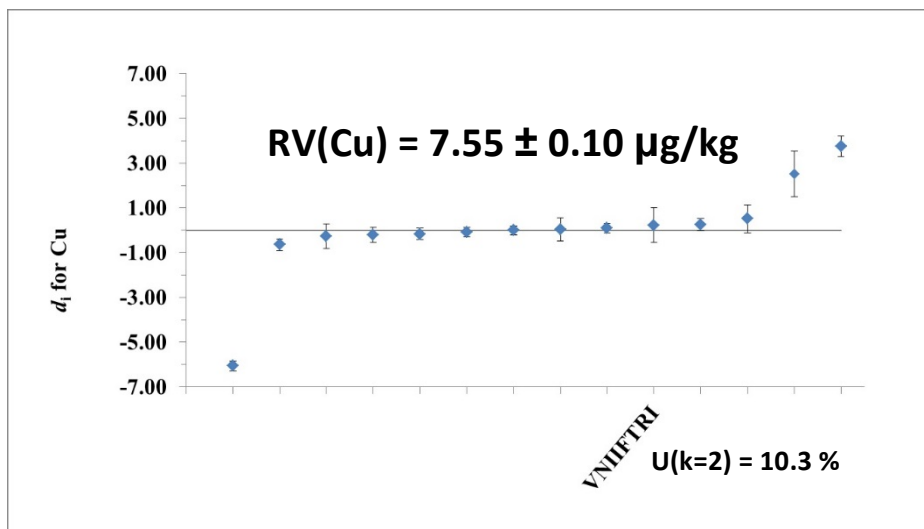
Стронций и свинец в питьевой воде были измерены масс-спектрометрией с изотопным разбавлением. Для повышения точности анализа было осуществлено следующее: все приготовления растворов производились гравиметрически; во всех измерениях применялся изотопный стандарт для учета фактора дискриминации ионов по массе; проводилась предварительная проверка сигналов образцов для изотопов свинца и стронция, а также определение оптимальной концентрации «спайка» (разбавление изотопного стандарта) и изотопных отношений в «бленде» (смесь анализируемого образца и «спайка»).

Медь, свинец, кобальт, кадмий, мышьяк, ртуть, никель в порошке овечьей кожи были измерены оптико-эмиссионной спектроскопией методом стандартных добавок. Для повышения точности анализа было осуществлено следующее: все приготовления растворов производились гравиметрически; во всех измерениях применялся внутренний стандарт; проводилась предварительное измерение концентраций целевых элементов методом внешней градуировки для подбора оптимальных концентраций добавок.

Магний, кальций и марганец в пищевых добавках были измерены оптико-эмиссионной спектроскопией методом стандартных добавок. Для повышения точности анализа было осуществлено следующее: все приготовления растворов производились гравиметрически; во всех измерениях применялся внутренний стандарт; проводилась предварительное измерение концентраций целевых элементов методом внешней градуировки для подбора оптимального разбавления образца и концентраций добавок.

Результаты сличений для степеней эквивалентности приведены на рисунках 1–14 [4, 5, 6]. Нулевая линия на каждом рисунке является опорным значением, основанным на оценке всего массива данных, полученных от участников сличений после исключения «промахов» согласно руководству Консультативного Комитета по количеству вещества МБВМ [7].

Точки – средние значение результатов измерений участников, а вертикальные линии – расширенные неопределенности с коэффициентом охвата 2, оцененные в соответствии с [8].



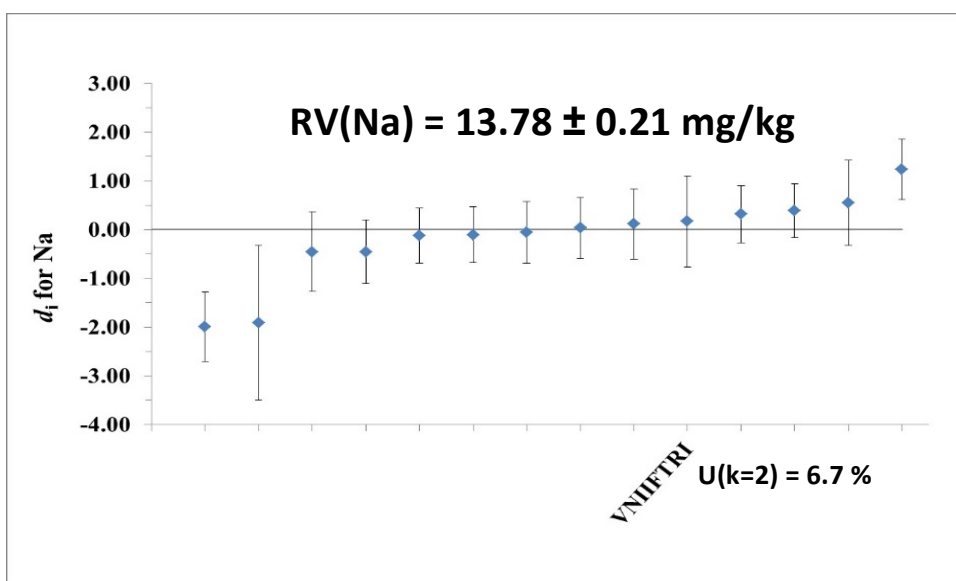


Рис. 3. Степень эквивалентности результатов сличений SIM.QM-S7 по натрию

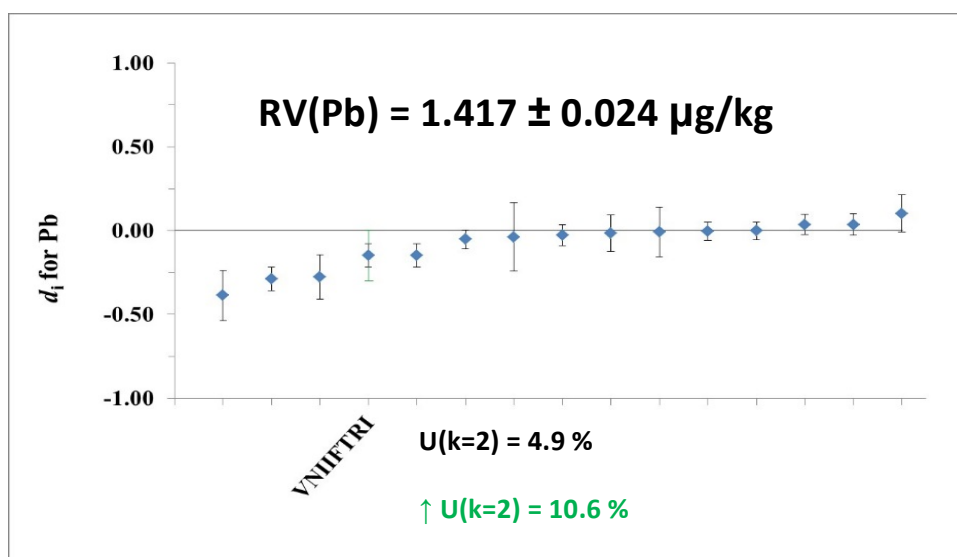


Рис. 4. Степень эквивалентности результатов сличений SIM.QM-S7 по свинцу

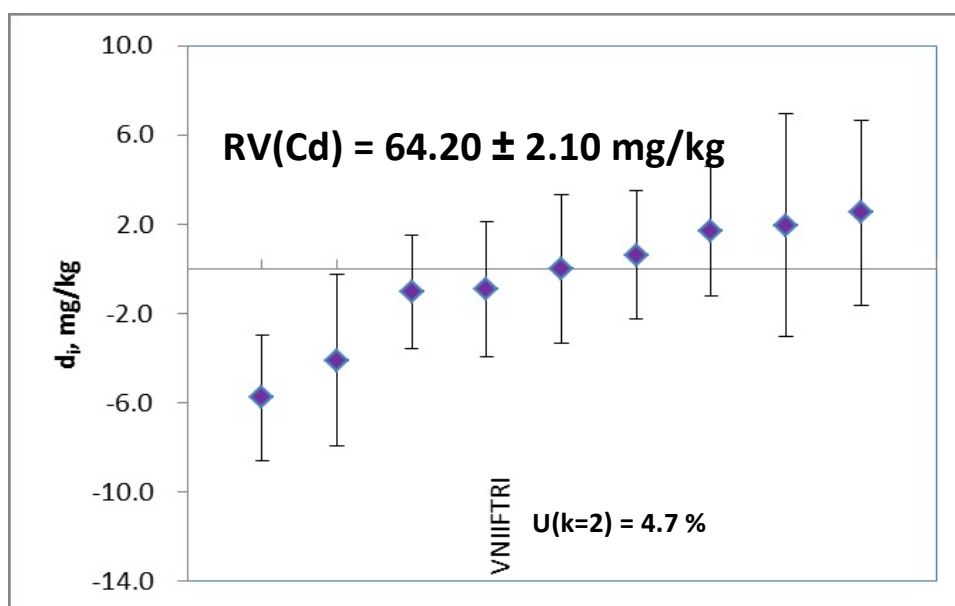


Рис. 5. Степень эквивалентности результатов сличений CCQM-K128 по кадмию

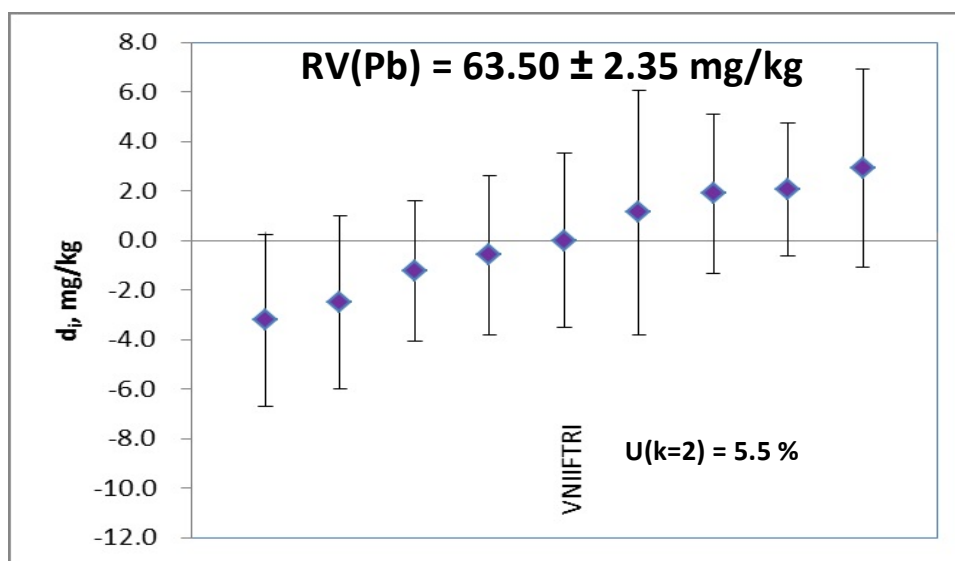


Рис. 6. Степень эквивалентности результатов сличений CCQM-K128 по свинцу

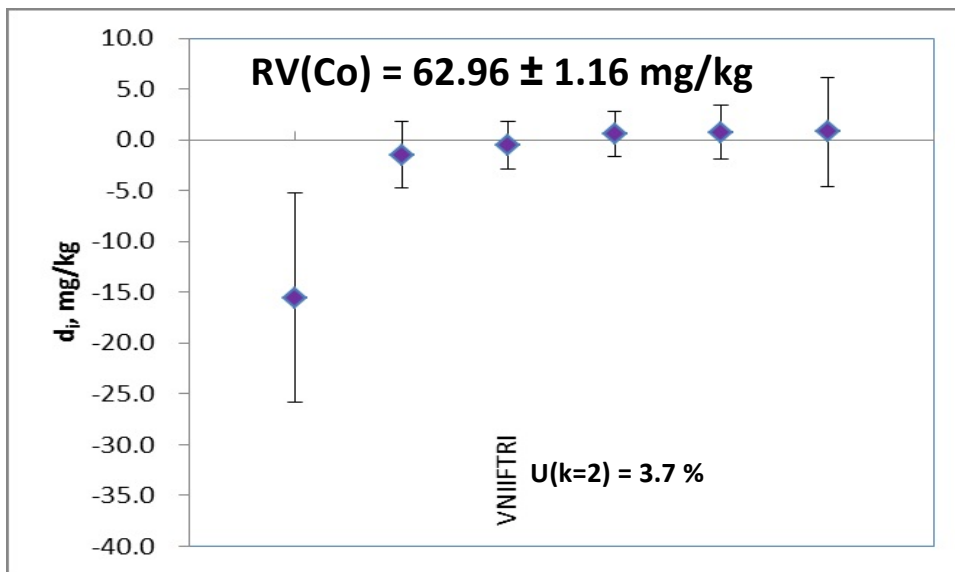


Рис. 7. Степень эквивалентности результатов сличений CCQM-K128 по кобальту

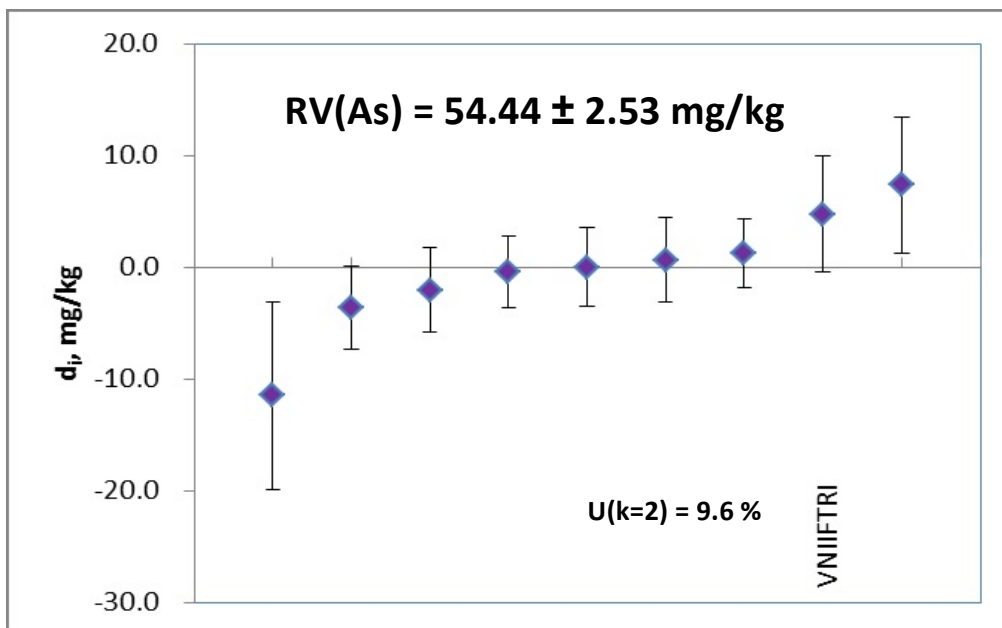


Рис. 8. Степень эквивалентности результатов сличений CCQM-K128 по мышьяку

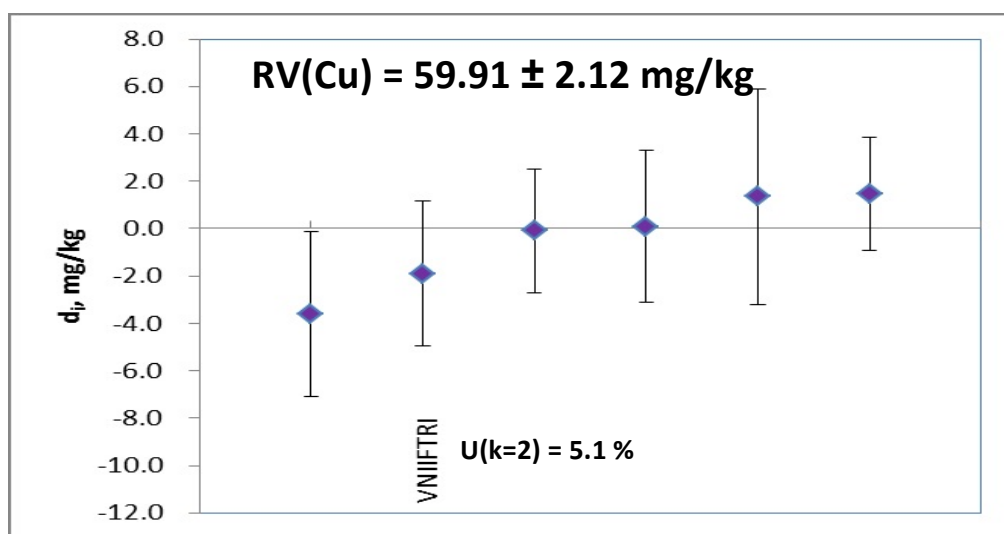


Рис. 9. Степень эквивалентности результатов сличений ССQM-K128 по меди

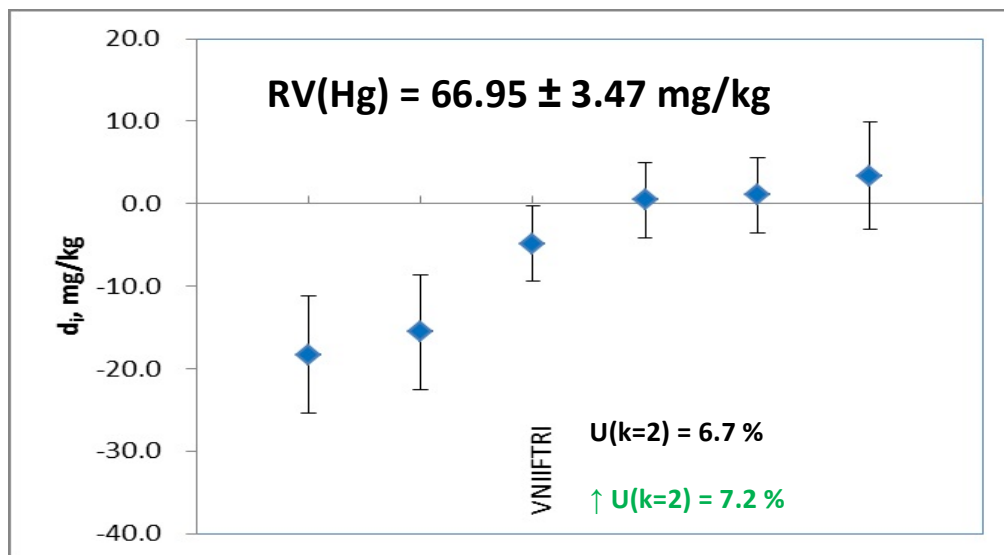


Рис. 10. Степень эквивалентности результатов сличений ССQM-K128 по ртути



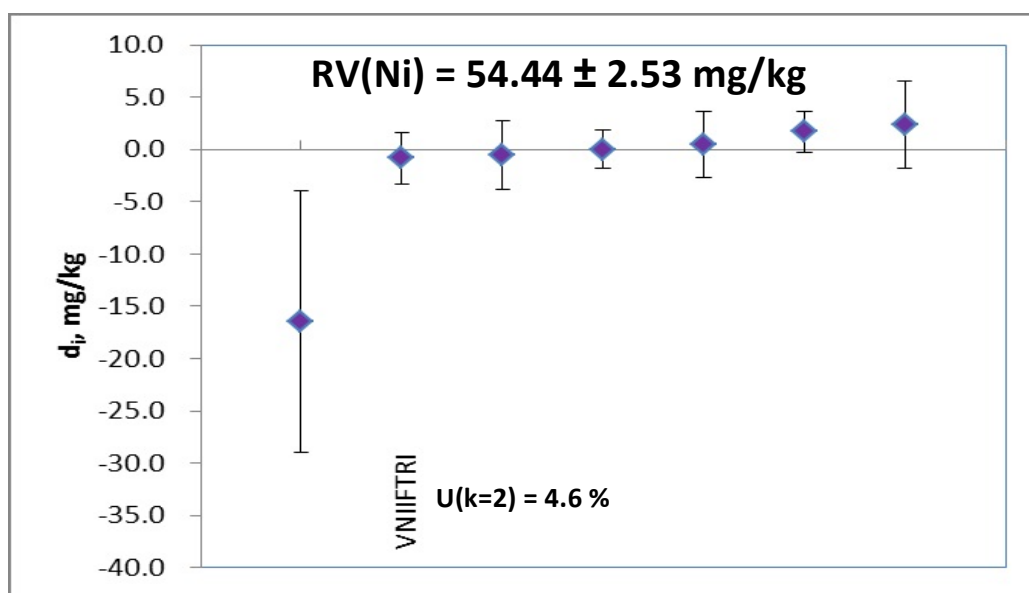


Рис. 11. Степень эквивалентности результатов сличений CCQM-K128 по никелю

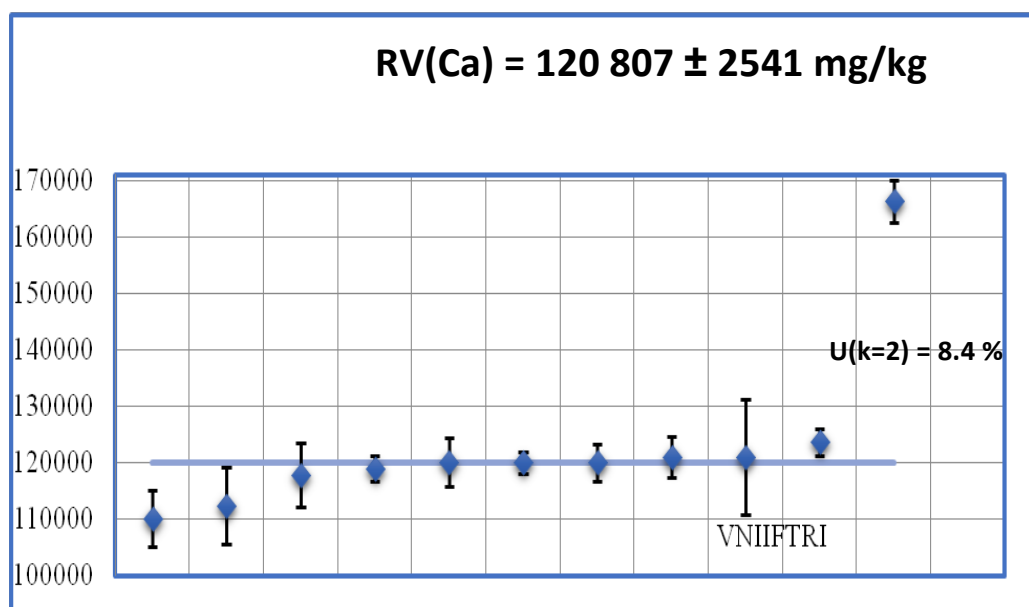


Рис. 12. Степень эквивалентности результатов сличений APMP.QM-S10 по кальцию

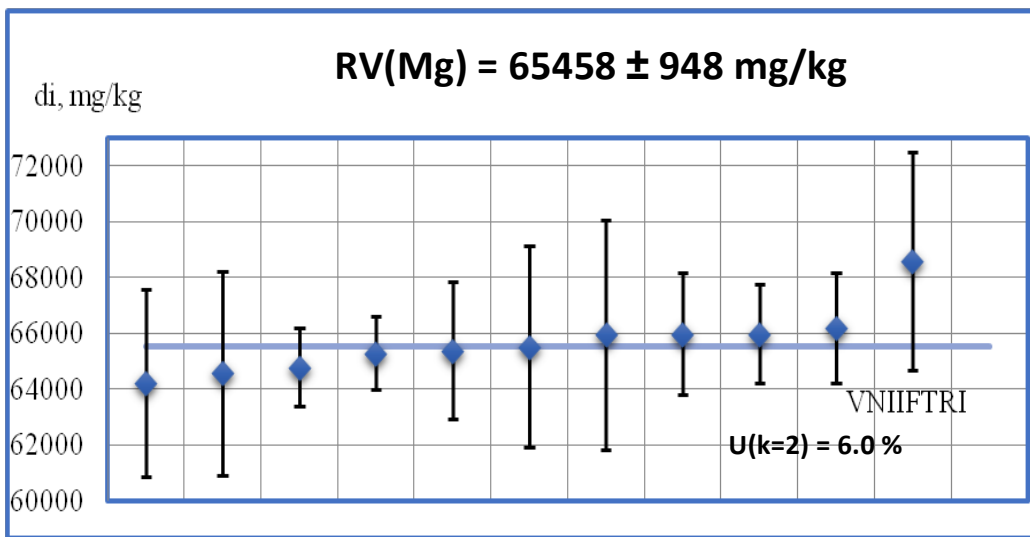


Рис. 13. Степень эквивалентности результатов сличений АРМР.QM-S10 по магнию

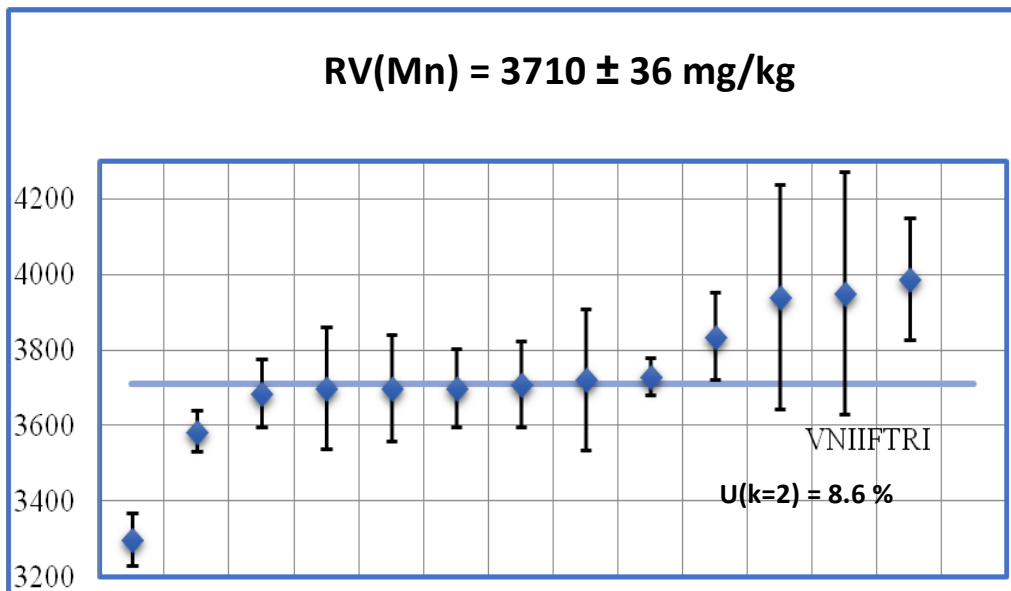


Рис. 14. Степень эквивалентности результатов сличений АРМР.QM-S10 по марганцу

Таким образом, результаты практически всех измерений в пределах заявленных неопределенностей согласуются с опорными значениями ключевых/дополнительных международных сличений. Аппаратура разрабатывается. *Альманах современной метрологии, 2018, № 14*

мого эталона и квалификация обслуживающего персонала соответствует мировому уровню. Полученные результаты дают основание на получение строк калибровочных и измерительных возможностей от Российской Федерации в рамках Договора о взаимном признании национальных эталонов и свидетельств о калибровке (СІРМ МРА) по целевым и схожим элементам в анализируемых матрицах.

#### Литература

1. Стахеев А.А., Добровольский В.И., Гусев Л.Ю. О разработке государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов. Тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений», 2015, с. 50-52.
2. Гусев Л.Ю., Стахеев А.А. О единстве измерения в области масс-спектрометрии // Альманах современной метрологии, 2016, № 6, с. 49-52.
3. Dobrovolskiy V.I., Stakheev A.A., Frolov D.D. Application of isotope dilution, standard additions calibration strategies in ICP-MS analysis and external calibration strategy in high resolution ICP-OES analysis of Sr, Pb, Na, Cu in drinking water. Book of abstracts European winter conference on plasma electrochemistry, Austria, 2017, p. 58.
4. Report of the SIM.QM-S7 Supplementary Comparison. Trace Metals in Drinking Water. Final Report. NRC Canada and CENAM Mexico. Oct. 03, 2017.
5. Report of the CCQM-K128 Key Comparison. Measurement of Heavy Metals and Organo-Tin in Leather Powder. Draft A. NIM China, 2017.
6. Report of the APMP.QM-S10 Supplementary Comparison. Elements in Food Supplement. 1st initial result summary. GLHK Hong Kong, 2017.
7. CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and Associated Degrees of Equivalence, Version 10, 2013-04-12.
8. BIPM/ISO: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, International Organization for Standardization, 1995, ISBN 92-67-20188-3.