

УДК 006.91:544

**РОЛЬ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА
НА ОСНОВЕ КУЛОНОМЕТРИИ ГЭТ 176
В ОБЕСПЕЧЕНИИ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ
РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

А.В. Собина, Г.И. Терентьев, А.Ю. Шимолин, В.М. Зыскин

ФГУП «УНИИМ», Екатеринбург

Представлены краткие сведения о Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013. Приведен перечень и метрологические характеристики первичных стандартных образцов состава чистых химических веществ и их растворов, являющихся носителями единиц величин, воспроизводимых ГЭТ 176. Описаны области применения данных первичных стандартных образцов.

Summaries are provided about the State primary standard of mass (mole) fraction units and mass (mole) concentration of component in liquid and solid substances on the basis of coulombometry of SS 176-2013. A list and metrological characteristics of primary standard samples from measurements reproduced by SS 176 are provided. Data application fields of these primary standard samples are described.

Ключевые слова: государственный первичный эталон, кулонометрия, стандартные образцы.

Key words: state primary standard, coulometry, primary standard samples.

Прослеживаемость результатов измерений к единицам системы СИ является важным критерием их достоверности. В аналитических измерениях прослеживаемость реализуется посредством стандартных образцов, прослеживаемых к комплексу государственных первичных эталонов, характеризующих химический состав веществ и материалов (далее – комплекс ГПЭ) [1]. В основу комплекса ГПЭ положены различные физико-химические методы измерений содержания компонентов в веществах и материалах, но только прямые первичные методы измерений обеспечивают непосредственную прослеживаемость к единицам СИ.

В УНИИМ создан и функционирует Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013 [2, 3]. Метод кулонометрии рекомендован Консультативным Комитетом по количеству вещества – метрология в химии и биологии (КККВ) в качестве первичного метода измерений [4]. В состав эталона входят две эталонные установки, реализующие две разновидности метода – кулонометрию при контролируемом токе (кулонометрическое титрование) и кулонометрию при контролируемом потенциале.

Национальные эталоны и высокоточные установки, основанные на методе кулонометрического титрования, успешно используются в 9 странах мира: России, США, Южной Корее, Китае, Японии, Бразилии, Мексике, Словакии, Польше. Эталонная установка, реализующая метод кулонометрии при контролируемом потенциале, по метрологическим характеристикам не имеет аналогов в других национальных метрологических институтах.

Средствами хранения и передачи единиц, воспроизводимых ГЭТ 176, являются эталоны сравнения – стандартные образцы (СО) состава чистых химических веществ и их растворов с точно охарактеризованным составом. Порядок передачи единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента регламентирован национальным стандартом ГОСТ Р 8.735.1 [5]. Посредством первичных СО состава чистых веществ и СО, прослеживаемых к ним, ГЭТ 176 обеспечивает передачу единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов концентратомерам, кулонометрам, титраторам, атомно-абсорбционным спектрометрам, масс-спектрометрам с индуктивно связанной плазмой и другим аналитическим приборам при их поверке, калибровке, испытаниях в целях утверждения типа; при аттестации и контроле точности аналитических методик измерений.

В настоящее время в состав ГЭТ 176 входят 13 типов стандартных образцов состава чистых химических веществ и их растворов, из которых 9 типов СО состава солей щелочных металлов и СО состава раствора соляной кислоты охарактеризованы методом кулонометрического титрования и 3 типа СО (2 СО состава чистых металлов и 1 СО состава соли свинца) – методом кулонометрии с контролируемым потенциалом. Наименования, характеристики и область применения СО приведены в таблице. По терминологии, применяемой КККВ, данные СО могут быть отнесены к первичным СО. Они являются высшим звеном в иерархии стандартных образцов.

Таблица

Стандартные образцы состава чистых химических веществ и их растворов, метрологические характеристики которых установлены с применением ГЭТ 176-2013

Тип реализуемой реакции	№ СО в реестре	Наименование СО состава	Диапазон аттестованных значений	Расш. неопределённость (при $k=2$), не более, %
СО, метрологические характеристики которых установлены методом кулонометрического титрования				
Нейтрализации (кислотно-основная)	2216-81	калия фталевокислого кислого 1-го разряда	от 99,95 до 100,00 %	0,02
	10450-2014	массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты	от 99,95 до 100,00 %	0,03
	9654-2010	раствора соляной кислоты	от 0,099 до 0,110 моль/дм ³	0,05 % отн.
	10498-2014	сульфаминовой кислоты	от 99,900 до 100,000 %	0,03
Окисления-восстановления	2215-81	калия двухромовокислого 1-го разряда	от 99,95 до 100,00 %	0,02
	3219-85	натрия щавелевокислого 1-го разряда	от 99,90 до 100,00 %	0,05
Комплекс образования	2960-84	трилона Б 1-го разряда	от 99,70 до 100,00 %	0,05
	9655-2010	этилендиаминтетрауксусной кислоты	от 99,70 до 100,00 %	0,05

Продолжение таблицы

Осаждения	4391-88	натрия хлористого 1-го разряда	от 99,90 до 100,00 %	0,03
	9969-2011	калия хлористого	от 99,50 до 100,00 %	0,03
СО, метрологические характеристики которых установлены методом кулонометрии с контролируемым потенциалом				
Окисления-восстановления	10275-2013	свинца азотнокислого	МДОК нитрата свинца от 99,60 до 100,00 %	0,10
			МДОК свинца от 62,30 до 62,56 %	0,10
	10800-2016	меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ)	от 99,95 до 100,00 %	0,03
	10816-2016	железа высокой чистоты (Fe СО УНИИМ)	от 99,95 до 100,00 %	0,03

При составлении номенклатуры первичных СО была проведена большая работа по анализу потребностей предприятий различных отраслей промышленности в стандартных образцах состава химических веществ, проанализирован перечень СО, выпускаемых за рубежом. СО состава чистых солей металлов охватывают все типы химических реакций, реализуемых в титриметрии – кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осаждения и комплексообразования; являются стабильными по химическому и изотопному составу, доступны высокой степени чистоты. Применение СО состава чистых солей металлов регламентировано межгосударственными стандартами по приготовлению титрованных растворов: для кислотно-основного титрования – ГОСТ 25794.1 [6], для окислительно-восстановительного титрования – ГОСТ 25794.2 [7], для осадительного – ГОСТ 24794.3 [8]. Общие требования к методикам измерений массовой доли основного вещества реактивов и особо чистых веществ титриметрическими методами установлены национальным стандартом ГОСТ Р 8.600 [9].

Бифталат калия, карбонат натрия, сульфаминовая кислота и СО состава раствора соляной кислоты обеспечивают прослеживаемость аналитических измерений всех кислот и оснований, способных диссоциировать на ионы, а также некоторых солей и оксидов металлов, органических соединений (Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , NH_3 , CaCO_3 , CaO , MgO , фенолы, CHCl_2 , COOH и др.).

Бихромат калия и оксалат натрия позволяют передать единицы величин, характеризующих химический состав, широкому кругу веществ, проявляющих окислительные и восстановительные свойства в растворе (Cl_2 , Br_2 , H_2S , HCNS , H_2O_2 , MnO_2 , Sb , Ti , Cu^{2+} , As^{5+} , Sb^{5+} , ClO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , I_2 , NO_2^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} , Fe^{3+} , S^{2-} , HSO_3^- , BrO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, As^{3+} , Sb^{3+} , SO_3^{2-} , NO_2^- , Fe^{2+} , U^{4+} , V^{4+} , Mo^{5+} , Sn^{2+} , Hg^+ и др.).

Хлорид натрия и хлорид калия широко применяются в осадительном титровании, в основном для стандартизации титранта при определении анионов (Cl^- , Br^- , I^- , CrO_4^{2-} , CN^- , SCN^- и др.).

Трилон Б и этилендиаминтетрауксусная кислота являются распространенными в аналитической практике комплексообразователями и позволяют обеспечить прослеживаемость СО чистых металлов и однокомпонентных растворов ионов металлов (Al^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Th^{4+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} и др.) [10].

СО состава чистых металлов железа и меди, а также СО состава нитрата свинца могут применяться в комплексонометрическом титровании для установления титра раствора комплексона.

Таким образом, небольшая номенклатура первичных СО состава чистых солей металлов обеспечивает прослеживаемость аналитических измерений, выполняемых методом титриметрии. Титриметрия до сих пор является широко применяемым в лабораторной практике методом анализа благодаря хорошей изученности, экспрессности и простоте в реализации, не требующей применения дорогостоящих сложных инструментальных приборов. В настоящее время более 70 межнациональных и национальных стандартов, регламентирующих методы испытаний продукции с использованием методов титриметрии, обеспечивают выполнение требований [10] технических регламентов, в том числе Таможенного союза, устанавливающих методы испытаний пищевой продукции (молочной, мясной, масложировой, соковой продукции, зерна), пищевых добавок, взрывчатых веществ, продукции легкой, парфюмерно-косметической, топливной промышленности.

Второе крупное направление применения первичных СО состава чистых веществ – приготовление и установление аттестованных значений СО состава раствора ионов металлов и неметаллов (по зарубежной терминологии СО калибровочных растворов элементов). Известно, что наилучшим исходным материалом для приготовления калибровочных растворов элементов являются одноименные чистые металлы, но не для всех элементов это реализуемо. Например, для приготовления калибровочных растворов элементов Na и K в качестве исходных материалов рекомендованы карбонат натрия, хлорид натрия и хлорид калия [11]. Таким образом, стандартные образцы состава чистых металлов и некоторых солей (NaCl , KCl , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) могут использоваться при приготовлении СО состава раствора ионов как в качестве исходного материала (для ионов Na^+ , K^+ , Cl^- , Pb^{2+}), так и для установления атте-

стованного значения массовой (молярной) концентрации иона в СО, приготовленных из реактивов, методом титриметрии.

С использованием первичных СО, выпускаемых с применением ГЭТ 176, установлены метрологические характеристики более 200 типов СО состава растворов ионов металлов и неметаллов, в том числе матричных (например, СО состава раствора нитрат-ионов в соках из клубники, моркови, яблок ГСО 10499-2014 – ГСО 10501-2014). Согласно требованиям международного стандарта ИСО 34 [12], производители СО обязаны обеспечить прослеживаемость аттестованных значений, производимых ими СО. Применение первичных СО, аттестованные значения которых установлены первичным методом кулонометрии на ГЭТ 176, для определения метрологических характеристик СО состава раствора ионов позволяет решить эту задачу. Поэтому аккредитованные и/или стремящиеся обеспечить высокое качество своей продукции производители СО состава растворов ионов являются постоянными потребителями СО состава чистых веществ, аттестованных с применением ГЭТ 176.

Помимо своего основного назначения, первичные СО находят применение в различных областях измерений состава и свойств веществ и материалов. Например, ряд СО (NaCl, Fe, Cu) используется в неразрушающем спектральном анализе для калибровки рентгеновских спектрометров. СО состава бифталата калия применяют для поверки и калибровки некоторых типов анализаторов органического углерода.

Представляется целесообразным применение первичных СО для контроля качества исходных реактивов, используемых для приготовления высокоточных стандартных образцов (или мер) свойств, поскольку химический состав определяет свойства соединений. Например, СО состава бифталата калия может с успехом применяться для контроля качества по массовой доле основного компонента реактива бифталата (гидрофталата) калия, используемого в производстве стандарт-титров для приготовления эталонного буферного раствора с номинальным значением $\text{pH}=4,01$, калибровочных растворов для измерения химического потребления кислорода в воде, СО параметров кристаллической решетки; СО состава хлорида калия – для установления массовой доли основного компонента в реактиве хлорида калия, используемого для приготовления стандартных образцов удельной электрической проводимости; СО состава бихромата калия – для установления массовой доли основного компонента в реактиве бихромата калия, используемого для приготовления СО коэффициента направленного оптического пропускания и поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Перспективным направлением для повышения качества и расширения применения первичных СО состава чистых химических веществ является характеристика их по примесному составу и добавление сведений о содержании примесей в паспорт СО. Практика показывает, что для решения ряда

задач (например, приготовления многоэлементных калибровочных растворов, участия в международных сличениях) необходимо знать содержание примесных компонентов. Кроме того, на протяжении нескольких последних лет вопросы характеризации чистых веществ, в том числе с использованием косвенного способа «100 % минус сумма примесей», активно обсуждаются на заседаниях Рабочей группы по неорганическому анализу Консультативного комитета по количеству вещества – Метрология в химии и биологии. Согласно разработанному Федеральным институтом исследований и испытаний материалов (ВАМ, Германия) проекту документа КККВ «Дорожная карта по оцениванию чистоты металлов», если целевая неопределенность измерений содержания основного компонента в чистых металлах составляет менее 0,01 %, рекомендуется использовать подход «100 % минус сумма примесей».

В этой связи в 2015 г. УНИИМ инициировал работы по совершенствованию ГЭТ 176, направленные на внедрение нового способа воспроизведения единицы массовой доли на основе подхода «100 % минус сумма примесей» посредством включения в состав ГЭТ 176 эталонной установки, реализующей метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Как следствие, с 2016 г. паспорта вновь выпускаемых стандартных образцов и эталонов сравнения содержат как аттестованное значение основного компонента, так и информацию о содержании примесей.

Таким образом, определяющая роль ГЭТ 176 в обеспечении прослеживаемости результатов аналитических измерений состоит в предоставлении качественного, подтвержденного результатами успешного участия в международных сличениях [13–15] и опубликованными в базе данных МБМВ строками измерительных и калибровочных возможностей [16], метрологического сервиса в виде первичных стандартных образцов потребителям: производителям СО, испытательным аналитическим лабораториям, испытательным центрам средств измерений, производителям продукции различных отраслей промышленности, научно-исследовательским и другим организациям.

Литература

1. ГОСТ Р 8.735.0-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2012.
2. А.В. Скутина, Г.И. Терентьев. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. – 2011, № 9, с. 4–8.

3. В.М. Зыскин, А.В. Собина, А.Ю. Шимолин, Г.И. Терентьев. Создание эталонной установки на основе кулонометрии с контролируемым потенциалом в рамках совершенствования Государственного первичного эталона ГЭТ 176 и ее измерительные возможности // Стандартные образцы. – 2016. – № 2. – С. 44–54.
4. T.J. Quinn. Primary methods of measurement and primary standards. *Metrologia*, 1997, 34, p. 61-65.
5. ГОСТ Р 8.735.1-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрии. – М.: Стандартинформ, 2015.
6. ГОСТ 25794.1-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования (с Изменением № 1). – М.: Стандартинформ, 2008.
7. ГОСТ 25794.2-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования (с Изменением № 1). – М.: Стандартинформ, 2008.
8. ГОСТ 25794.3-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов. – М.: Стандартинформ, 2006.
9. ГОСТ Р 8.600-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений массовой доли основного вещества реактивов и особо чистых веществ титриметрическими методами. Общие требования. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
10. ГОСТ 10398-2016 Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения основного вещества. – М.: Стандартинформ, 2016.
10. J.R. Moody, R.R. Greenberg, K.W. Pratt, T.C. Rains. Recommended inorganic chemicals for calibration. *Anal. Chem.*, vol. 60, No. 21, 1988.
11. ГОСТ Р 8.824-2013/ ISO Guide 34:2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015.
12. Key comparison CCQM-K34.2 “Assay of potassium hydrogen phthalate”: final report [Электронный ресурс] / Slovak Institute of metrology. – Bratislava, 2009. – 12 p. – Режим доступа: http://kcdb.bipm.org/appendixB/appbre-sults/ccqm-k34/ccqm-k34.2_final_report.pdf.
13. Máriássy M., Hanková Z., Hwang E., Lim Y., Pratt K.W., Hioki A., Asakai T., Wu B., Ma L., Wei C., Sobina A., Shimolin A., Junior W.B.S., Borges P.P., Matehuala F.J., Segoviano F., Rivera G., Ramírez P., Arvizu M.R., Ortiz-Aparicio J.L. Final report on key comparison CCQM-K96: Determination of amount content of dichromate // *Metrologia*, 50, Tech. Suppl., 08012 (2013).

- Режим доступа: http://www.bipm.org/utils/common/pdf/final_reports/QM/K96/CCQMK96.pdf.
14. Ma Liandi, Wu Bing, Michal Mariassy, Kenneth W. Pratt, Euijin Hwang, Judith Velina Lara Manzano, Wladyslaw Kozlowski, Paulo Paschoal Borges, Jason F Waters, Toshihiro Suzuki, Alexandr Shimolin, Gennady Terentiev and Vladimir Dobrovolskiy. Final report on key comparison CCQM-K48.2014: Assay of potassium chloride // Metrologia, 53, Tech. Suppl., 08012 (2016).
 15. Calibration and measurement capabilities. Amount of substance, High purity chemicals, Russian Federation [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://kcdb.bipm.org/appendixC/QM/RU/QM_RU_1.pdf.