

УДК 006.91

РАЗРАБОТКА ЭТАЛОНА СРАВНЕНИЯ ЦИНКА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

П.В. Мигаль, Е.П. Собина, Т.Н. Табатчикова

ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
uniim@uniim.ru

В работе представлены результаты разработки эталонов сравнения в виде высокочистых веществ, в том числе с позиции сравнения подходов к оценке чистоты или массовой доли основного вещества косвенным и прямым способом. Проведен анализ источников неопределенности характеристики разработанных эталонов сравнения по примесному составу (косвенный способ), установлены основные требования к исходному материалу эталона сравнения и требования к методам измерений в зависимости от целевой неопределенности массовой доли основного компонента эталона сравнения.

Показаны результаты международных работ в смежных областях, которые подтверждают актуальность исследований и подтверждают целесообразность выбранных алгоритмов и подходов.

Предложена принципиальная схема построения метрологической прослеживаемости количественного химического анализа с применением разрабатываемых эталонов сравнения.

The paper presents the results of the development of transfer standard as a high-purity substance, including from the standpoint of comparing approaches to assessing the purity or mass fraction of the main substance indirectly and directly. An analysis of the characterization uncertainty sources of these standards by impurity composition (indirect method) is carried out. The basic requirements for the starting material of the transfer standard and the requirements for measurement methods are determined depending on the target uncertainty of the mass fraction.

The results of international works in related fields are shown. They confirm the relevance of the studies and confirm the appropriateness of the selected algorithms and approaches.

A schematic diagram of metrological traceability in quantitative chemical analysis with the use of developed standards is proposed.

Ключевые слова: эталон сравнения, прослеживаемость, химический анализ.

Key words: transfer standard, metrological traceability, chemical analysis.

Чистые вещества широко используются в качестве носителей информации в количественном химическом анализе, например, в виде растворов используемых для калибровки анализаторов состава [1]. Знание о чистоте исходного вещества или, по-другому, о массовой доле основного компонента (МДОК), позволяет распространять информацию о массовой доле или массовой (молярной) концентрации целевого компонента при переводе этого вещества в раствор. Проще говоря, чистое вещество с достоверно известным содержанием основного компонента может стать основой для прослеживаемости результатов измерений целевого компонента, начиная от измерений на первичных эталонах и через стандартные образцы состава до рутинных измерений.

Что же для этого нужно?

Во-первых, необходимо понимать цели, для которых планируется определение чистоты материала и сообразно этим целям ставить задачи. Так, для большинства чистых веществ, представленных на рынке, МДОК охарактеризована по ограниченному числу примесей, которые важны, например, для технологических процессов или вероятны ввиду процедур получения этого чистого вещества. Из-за этих особенностей использование таких веществ без дополнительных исследований чревато накоплением неконтролируемых систематических смещений. Следовательно, дополнительные исследования чистых веществ необходимы для метрологических задач.

Во-вторых, следует определить достаточную степень чистоты и достаточный уровень целевой неопределенности оценки МДОК. Авторы статьи [1] обоснованно полагают, что для достоверной оценки чистоты вещества косвенным способом (по схеме 100 % минус сумма примесей) необходимо оценить содержание 91 примеси, что само по себе задача не тривиальная и в сравнении с прямым способом зачастую намного дороже, хотя и дает более высокие показатели точности МДОК. Следовательно, необходимо применение высокоточных методов измерений и/или их совокупности для проведения исследований чистых веществ для их использования в метрологической практике.

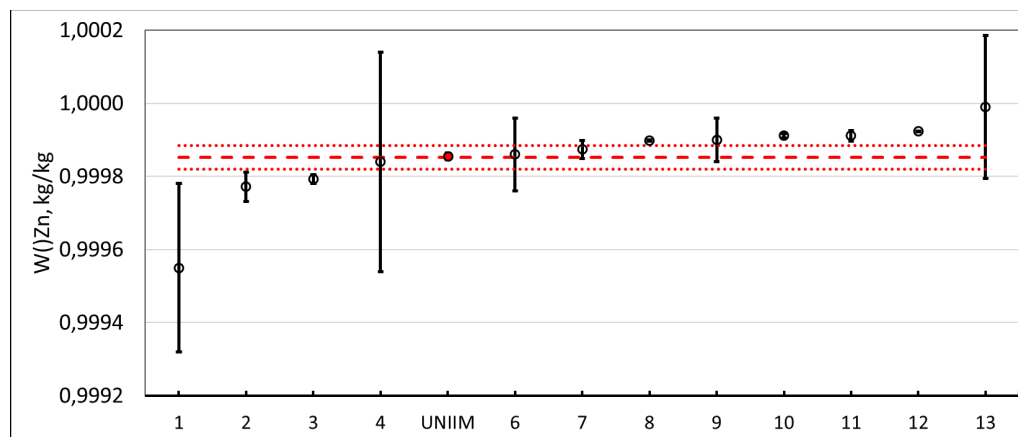
В ходе работ, выполненных ФГУП «УНИИМ» совместно с ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», ФГУП «ВНИИОФИ» и ФГУП «ВНИИФТРИ», в период с 2015 по 2016 гг. разработаны 17 эталонов сравнения (ЭС) в виде высокочистых веществ [2] (таблица 1) и ряд документов.

Таблица 1

Регистрационный номер	Наименование	Метрологические характеристики
ЭС-1.3-176-001-2016-Cu	Эталон сравнения меди высокой чистоты	МДОК (99,9918±0,0015) % (indirect) МДОК (99,994±0,012) % (direct)
ЭС-1.3-176-002-2016-Zn	Эталон сравнения цинка высокой чистоты	МДОК (99,9921±0,0013) % (indirect) МДОК (99,98±0,14) % (direct)
ЭС-1.3-176-003-2016-Fe	Эталон сравнения железа высокой чистоты	Сведения скрыты до завершения СОOMET 672-RU-15

В документе [3] даны рекомендации по выбору материала эталона сравнения и способу оценки чистоты, исходя из целевой неопределенности МДОК. Этот документ согласуется с международными тенденциями в области метрологического применения чистых веществ [1] и опробован при участии в сличениях CCQM-P107.1 «Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes», CCQM-P149 «Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination» (представлены результаты, полученные косвенным способом) и СОOMET 645/RU/14 «Пилотные сличения в

области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМБ М001б для определения чистоты меди» (представлены результаты, полученные как прямым так косвенным способами).



Результаты ССQM-P149, $w(\text{Zn})$, кг/кг ($k=1$)

Наиболее разносторонние и полные исследования были проведены для оценки чистоты цинка, т.к. эта работа стала пилотной вместе с подготовкой сначала к ССQM-P107.1, затем к ССQM-P149 и после этого при разработке ЭС-1.3-176-002-2016-Zn. При осуществлении экспериментальных работ были задействованы следующие методы измерений:

«ГЕ» – горячая экстракция (GCHE) – группа методов, основанных на плавлении образца с последующим хроматографическим разделением газовой фазы и детектированием на основе инфракрасного или детектора по теплопроводности;

«ICP MS» – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

«GDMS» – масс-спектрометрия тлеющего разряда.

Кроме того, для полноты характеристики определен круг элементов, которые не могут присутствовать в материале ЭС в достаточном для детектирования количестве. Среди них:

1. Благородные газы: Ne, Ar, Kr, Xe, которые практически не взаимодействуют с другими химическими элементами, т.е. могут присутствовать в материале ЭС только в растворенном виде. Из всех благородных газов, которые могут быть задействованы в технологическом процессе, можно выделить только аргон. Однако, исходя из особенностей производства медной катанки (вакуумная плавка с прокатыванием в прутки), и его количество должно быть крайне мало.

2. Радиоактивные элементы: Tc, Pm, Po, At, Rn, Ra, Ac, Pa, которые не могут находиться в материале ЭС в количестве более $1 \cdot 10^{-7}$ % из-за сравнительно небольшого периода полураспада [4].

Таким образом, при оценке чистоты косвенным способом, было учтено возможное содержание этих элементов в диапазоне от 0 до $1 \cdot 10^{-7}$ % для Ne, Kr, Xe, Tc, Pm, Po, At, Rn, Ra, Ac, Pa и от 0 до $5 \cdot 10^{-7}$ % для аргона в виде теоретических оценок пределов обнаружения этих элементов с равномерным распределением в указанных границах.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 2.

Таблица 2

Элемент	Метод	W, %	U (k=2), %	Элемент	Метод	W, %	U (k=2), %
Fe	ICP MS	$1,90E^{-03}$	$4,34E^{-04}$	Mn	ICP MS	$4,95E^{-05}$	$1,79E^{-05}$
Pb	ICP MS	$1,90E^{-03}$	$1,91E^{-04}$	Ni	ICP MS	$3,11E^{-05}$	$1,75E^{-05}$
Cd	ICP MS	$1,67E^{-03}$	$3,35E^{-04}$	Cl	GDMS	$3,00E^{-05}$	$2,40E^{-06}$
H	HE	$4,70E^{-04}$	$8,00E^{-05}$	Sb	ICP MS	$6,70E^{-06}$	$1,31E^{-06}$
Cu	ICP MS	$4,26E^{-04}$	$1,04E^{-04}$	Co	ICP MS	$6,60E^{-06}$	$1,59E^{-06}$
Tl	ICP MS	$2,87E^{-04}$	$3,06E^{-05}$	Bi	ICP MS	$1,30E^{-06}$	$2,76E^{-07}$
Ag	ICP MS	$1,67E^{-04}$	$2,58E^{-05}$	P	GDMS	$1,00E^{-60}$	$8,00E^{-08}$
O	HE	$1,10E^{-04}$	$3,00E^{-05}$				

Таким образом, в оценке МДОК задействованы следующие данные:

количество определяемых элементов	– 91;
количество обнаруженных элементов (n)	– 15;
количество пределов обнаружения (r)	– 76;
сумма обнаруженных элементов ($\sum x_i$)	– 0,00705 %;
сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$)	– 0,00172 %;
суммарное СКО неоднородности	– 0,00026 %.

Расчет МДОК произведен по (1), неопределенность МДОК оценена по (2).

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r \frac{y_j}{2}, \quad (1)$$

$$U(k=2) = k \cdot u_c = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u(x_i)^2 + \frac{1}{4} \cdot \sum_{j=1}^r y_j^2 + u_h^2}, \quad (2)$$

где x_i – результат воспроизведения массовой доли i -й обнаруженной примеси, %

u_c – стандартная неопределенность МДОК, %;

n – количество обнаруженных примесей;

$u(x_i)$ – стандартная неопределенность i -й обнаруженной примеси, %;

y_j – предел обнаружения j -й примеси, %;

r – количество примесей ниже предела обнаружения;

u_h – стандартная неопределенность неоднородности, %, которая вычисляется как

$$u_h = \left(\sum_{i=1}^n x_i / \sum_{l=1}^d x_l \right) \cdot \sqrt{\sum_{l=1}^d \max(S_{el}; S_{hl})^2}, \quad (3)$$

d – количество обнаруженных примесей, по которым произведен расчет неоднородности;

S_{el} – стандартное отклонение однородности по сумме квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы;

S_{hl} – стандартное отклонение однородности по сумме квадратов отклонений средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов.

Выводы

Разработанные эталоны сравнения принципиально отличаются от чистых материалов, представленных на рынке, прежде всего достоверностью и полнотой определения массовой доли основного компонента и могут быть использованы как основа для обеспечения прослеживаемости измерений единиц величин, характеризующих состав веществ и материалов. Учитывая международный опыт [1], представляется разумным создание иерархической системы передачи единиц величин во главе с эталонами сравнения (зарубежные аналоги: Primary reference material; primary substance) и далее через их растворы (Primary calibration solution) к коммерческим стандартным образцам, с помощью которых, проводят калибровку аналитического оборудования в испытательных лабораториях.

Литература

1. Медведевских С.В., Собина Е.П., Мигаль П.В., Горяева Л.И., Горбунова Е.М., Табатчикова Т.Н., Собина А.В., Фирсанов В.А., Медведевских М.Ю., Крашенинина М.П. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений // Стандартные образцы. 2014. № 3, с. 58-67.
2. База данных «Эталоны сравнения в виде высокочистых веществ» // ФГУП «УНИИМ». 2016. URL: <http://www.uniim.ru/db-etalons-comp.html> (дата обращения: 01.08.2017).
3. МИ 3560-2016 Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах. 2016.
4. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. Москва: Наука, 1981. 320 с.