

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ**

На правах рукописи

МИГАЛЬ Павел Вячеславович

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЯ ЭТАЛОНОВ СРАВНЕНИЯ В ВИДЕ ЧИСТЫХ
МЕТАЛЛОВ (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ
ТОЧНОСТИ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РАСТВОРОВ
ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

05.11.15 – Метрология и метрологическое обеспечение
диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор
Конопелько Леонид Алексеевич

Екатеринбург
2019

Введение.....	4
1 Обзор литературы.....	11
1.1 Обзор применяемых методов измерений химического состава	11
1.2 Анализ средств передачи единиц величин, характеризующих химический состав	12
1.2.1 Стандартные образцы растворов химических элементов	13
1.2.2 Чистые вещества.....	14
1.3 Основные способы характеристики стандартных образцов и чистых веществ	15
1.3.1 Прямой способ измерений массовой доли основного компонента	16
1.3.2 Косвенный способ определения массовой доли основного компонента.....	16
1.3.3 Компаративный способ передачи единицы величины	17
1.4 Обеспечение прослеживаемости.....	18
Выводы по главе 1	25
2 Анализ различных подходов к оценке чистоты косвенным способом	26
2.1 Методические основы	26
2.1.1 Методы измерений содержания неорганических микропримесей.....	27
2.1.2 Методы измерений содержания газообразующих примесей.....	28
2.1.3 Оценивание пределов обнаружения и пределов определения.....	29
2.2 Обзор существующих и новых алгоритмов	31
2.2.1 Оценка чистоты по неполному примесному составу.....	32
2.2.2 Оценка чистоты по полному примесному составу.....	34
2.2.3 Методы интервальной оценки.....	35
2.3 Сравнение количественных показателей	36
Выводы по главе 2	45
3 Разработка эталонов сравнения в виде чистых металлов.....	47
3.1 Определение основных требований к эталонам сравнения.....	47
3.1.1 Критерии выбора и оценка пригодности чистых металлов для использования в различных метрологических работах.....	48
3.1.2 Сведения о стабильности чистых веществ.....	50
3.2 Оценка однородности чистого вещества по примесному составу.....	54
3.3 Результаты исследований эталонов сравнения.....	58
3.3.1 Эталон сравнения меди высокой чистоты	58
3.3.2 Эталон сравнения цинка высокой чистоты.....	63
3.3.3 Эталон сравнения железа высокой чистоты	67
3.3.4 Эталон сравнения хрома высокой чистоты.....	72
3.3.5 Эталон сравнения марганца высокой чистоты	79

3.3.6	Эталон сравнения кобальта высокой чистоты.....	84
3.3.7	Эталон сравнения никеля высокой чистоты	88
3.3.8	Эталон сравнения кадмия высокой чистоты.....	92
3.3.9	Сводные результаты исследований эталонов сравнения.....	97
Выводы по главе 3		99
4	Разработка стандартных образцов растворов элементов	100
4.1	Метод характеристики	100
4.1.1	Оценка метрологических характеристик растворов эталонов сравнения.....	100
4.1.2	Уточнение модели компаративных измерений	102
4.2	Оценка стабильности стандартных образцов	105
4.3	Оценка метрологических характеристик моноэлементных растворов	108
4.3.1	Стандартный образец состава раствора меди	112
4.3.2	Стандартный образец состава раствора железа.....	112
4.3.3	Стандартный образец состава раствора кобальта	113
4.3.4	Стандартный образец состава раствора марганца.....	113
4.3.5	Стандартный образец состава раствора хрома	114
4.3.6	Стандартный образец состава раствора ванадия.....	114
4.3.7	Стандартный образец состава раствора никеля.....	115
4.3.8	Стандартный образец состава раствора цинка	115
4.3.9	Стандартный образец состава раствора кадмия	116
4.4	Разработка мультиэлементного стандартного образца.....	117
Выводы по главе 4		122
5	Подтверждение измерительных и калибровочных возможностей.....	123
Заключение.....		125
Список основных сокращений и условных обозначений.....		127
Список использованных источников.....		128

Введение

Актуальность работы

Вещества с чистотой не хуже 99,9 % давно применяются в аналитической химии как носители информации о составе и используются для калибровки аналитической аппаратуры. Растворы чистых веществ применяются и при работе с Государственными первичными эталонами (ГПЭ) при проведении международных сличений в том числе ключевых.

Однако ранее не были унифицированы принципы выбора оценки чистоты таких веществ на основе примесного состава, что не позволяет достоверно оценить неопределённость массовой доли основного компонента при использовании этих веществ в различных метрологических задачах.

Актуальность данной тематики подтверждают международные работы под эгидой МКМВ в рамках «Соглашения о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами», а так же серия публикаций ВАРМ о подтверждении оценивания чистоты металлов, выступающих в качестве первичных эталонов и специальная публикация NIST 1012 «Подход к метрологически обоснованной прослеживаемой оценке химической чистоты органических образцов сравнения».

В области неорганических веществ для оценивания чистоты применяют косвенный и прямой подходы. Косвенный заключается в том, что чистота материала оценивается по результатам измерений примесного состава, а для прямого подхода применяют высокоточные первичные методы измерений (кулометрию, гравиметрию и др.)

На последних заседаниях Консультативного комитета по количеству вещества Международного Комитета Мер и Весов (КККВ МКМВ) ведется активная дискуссия о доступных и высокоточных способах оценки чистоты неорганических веществ и накопления в каждой стране банка чистых веществ с оцененной чистотой для обеспечения прослеживаемости в химии.

Основной и очень важной частью системы прослеживаемости результатов измерений являются материалы с аттестованным (сертифицированным) значением содержания компонентов и установленными неопределенностями этих значений (стандартные образцы утвержденного типа), для создания которых необходимы чистые вещества, аттестованные на более высоком – эталонном уровне, т.е. эталоны сравнения.

Эталоны сравнения в этом понимании представляют собой твердые чистые неорганические вещества с установленным значением массовой доли основного компонента с наивысшей точностью или с точностью, достаточной для передачи единицы величины от

ГПЭ следующим звеньям поверочной схемы. Эталоны сравнения исследуются согласно методикам воспроизведения единиц величин, характеризующих содержание компонентов, с использованием Государственных первичных и вторичных эталонов и входят в состав ГПЭ.

Разработки эталонов сравнения выполнены в рамках научно-исследовательской работы под шифром «Чистота» [1] (2015-2016 гг.) и опытно конструкторской работы под шифром «Чистота-2б» [2] (2017-2019 гг.).

Цель работы

Повышение точности результатов измерений химического состава веществ и материалов путем разработки эталонов сравнения в виде чистых веществ и создания на их основе новых типов высокоточных стандартных образцов растворов химических элементов для калибровки аналитической аппаратуры.

Основные задачи исследования

Разработать девять эталонов сравнения с помощью ГЭТ 176 в виде чистых веществ (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий) и унифицировать подходы по оценке массовой доли основного компонента и связанной с ней расширенной неопределенности для эталонов сравнения.

Разработать методику передачи единиц массовой доли и массовой концентрации химических элементов от ГВЭТ 196-1 на основе компаративных измерений с внутренним стандартом массовой доли элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Повысить точность измерений на ГВЭТ 196-1 при передаче единиц массовой доли и массовой концентрации химических элементов от разработанных эталонов сравнения стандартным образцам растворов химических элементов.

Разработать и провести испытания в целях утверждения типа стандартных образцов растворов девяти химических элементов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий) повышенной точности.

Разработать стандартный образец мультиэлементного раствора с аттестованными значениями массовой доли и массовой концентрации 9 элементов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий).

Научная новизна

Проведен анализ шести алгоритмов обработки измерительной информации для оценки массовой доли основного компонента и связанной с ней неопределенности косвенным способом для 9 эталонов сравнения в виде чистых веществ (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий) следующими способами: «оценка технической чистоты», «оценка академической чистоты», «GUM¹», «ВАМ²», «метод интервальной оценки», «метод академика Девярых». Показано, что метод «GUM», в котором для оценки чистоты предполагается измерение 91 примеси, обеспечивает несмещенную (если сумма обнаруженных примесей >> суммы пределов обнаружения для необнаруженных примесей) оценку массовой доли основного компонента и оценку неопределенности, связанной с измерениями необнаруженных примесей, что подтверждается высокоточными результатами прямых первичных и относительно первичных методов.

Впервые разработан алгоритм расчета неопределенности от неоднородности массовой доли основного компонента по результатам измерений содержания примесей, который заключается в том, что на первом этапе проводится оценка неопределенности от неоднородности не менее 2/3 от суммарной массовой доли обнаруженных примесей в соответствии с ISO Guide 35³, на втором этапе оценивается неопределенность от неоднородности для суммы индивидуальных исследованных обнаруженных примесей, а на третьем этапе вычисляется неопределенность для массовой доли основного компонента с учетом массовой доли исследуемых обнаруженных примесей к сумме массовых долей обнаруженных и необнаруженных примесей.

Уточнена модель компаративных измерений с внутренним стандартом массовой доли элементов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, которая учитывает неидеальность линейной модели (отклонение от оптимальных параметров), а также нестабильность, обусловленную хранением раствора эталона сравнения в открытой и закрытой емкости. Проведена оценка вкладов от различных источников неопределенности и показано, что источники неопределенности убывают в ряду: относительная интенсивность эмиссии компонента и внутреннего стандарта > массовая доля компонента в растворе для калибровки > гравиметрическая процедура приготовления растворов.

¹ Guide to the expression of uncertainty in measurement – Руководство по выражению неопределенности измерений.

² The Federal Institute for Materials Research and Testing – Федеральный институт материаловедения и испытаний, Германия.

³ Reference materials. Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability – Стандартные образцы. Руководство по характеристике и оценке однородности и стабильности.

Предложен способ контроля характеристик исходных реактивов, материалов и упаковки разработанных стандартных образцов растворов 9 химических элементов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий), которые влияют на основной источник неопределенности - их стабильность. Способ заключается в экспрессном контроле в течение 120 часов испарения кислотного раствора из пластиковых банок при температуре 60 °С (потеря массы раствора не должна превышать 0,1 %).

Практическая значимость

Унификация подходов по оценке массовой доли основного компонента и связанной расширенной неопределенности для эталонов сравнения в виде чистых веществ. Основные принципы оценки метрологических характеристик эталонов сравнения в зависимости от целевой неопределенности описаны в МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах». Разработано «Положение о Базе данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ», в котором установлены общие требования к эталонам сравнения, к их разработке, назначению и применению.

Разработка стандартных образцов растворов 9 химических элементов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий), с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 176 посредством применения эталонов сравнения при измерениях на ГВЭТ 196-1. Стандартные образцы обладают повышенной точностью $U_{(k=2, P=0.95)}=(0,2-0,4) \%$, что в (2-5) раз точнее многих имеющихся аналогов. Проведены испытания этих стандартных образцов в целях утверждения типа для возможности их применения в сфере Государственного регулирования обеспечения единства измерений.

Обеспечение прослеживаемости результатов химического анализа в рутинных измерениях путем применения стандартных образцов растворов химических элементов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий), разработанных на основе применения разработанных эталонов сравнения в виде чистых металлов.

Повышение точности, импортозамещение и снижение стоимости калибровки аналитического оборудования путем применения стандартных образцов растворов химических элементов повышенной точности и уменьшение временных затрат на проведение калибровки и контроля точности аналитического оборудования при применении стандартного образца мультиэлементного раствора с аттестованными значениями массовой доли и массовой концентрации химических элементов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий).

Внедрение результатов работы

Адекватность разработанных алгоритмов расчета неопределенности, а также возможность применения эталонов сравнения и стандартных образцов для проведения высокоточных измерений подтверждена их использованием на ГЭТ 176 и ГВЭТ 196-1 при участии в международных сличениях:

- в области чистых веществ:
 - ССQM-P149 «Определение чистоты цинка, используемого в качестве первичного эталона для определения содержания цинка»;
 - КОOMET 645-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М0016 для определения чистоты меди»;
 - КОOMET 672-RU-15 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли железа в чистом железе»;
- в области растворов химических элементов:
 - ССQM-K143 «Сличение калибровочных растворов меди, приготовленных НМИ»;
- в области матричных веществ:
 - КОOMET 562-RU-12/650-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли металлов в металлургическом шлаке»;
 - КОOMET 618-RU-13 «Пилотные сличения в области элементного анализа состава сплавов на основе Ni».

Положения, выносимые на защиту

Разработаны эталоны сравнения в виде чистых веществ для хранения и передачи единиц величин, характеризующих их состав. На этой основе предложена схема передачи единиц величин от ЭС стандартным образцам растворов химических элементов с относительной стандартной неопределенностью от характеристики на уровне (0,05-0,10) %.

Использование для калибровки растворов эталонов сравнения в виде чистых веществ при аттестации стандартных образцов позволяет обеспечить метрологическую прослеживаемость и повышение точности измерений в (2-5) раз, когда содержание основного компонента в этом чистом веществе достоверно известно $\geq 99,9$ % с расширенной неопределенностью $\leq 0,01$ %.

Применение методики компаративных измерений для установления МХ СО растворов химических элементов при сравнении сигнала АЭС-ИСП позволяет уменьшить

стандартную неопределенность типа А в (5-10) раз при использовании внутреннего стандарта и при условии выбора оптимальных параметров.

Применение разработанных ЭС позволило создать новые типы СО состава растворов химических элементов с аттестованными значениями массовой доли (10-10000) млн⁻¹ и массовой концентрации (10-10000) мг/дм³ с относительной расширенной неопределенностью (0,2-0,4) % и (0,3-0,6) % соответственно.

Показана адекватность модели оценки неопределенности СО многоэлементных растворов по процедуре приготовления с использованием взвешенных оценок содержания аттестуемых элементов при известной массе компонентов смеси. На этой основе разработан новый тип СО с аттестованными значениями массовой доли ~100 млн⁻¹ и массовой концентрации ~100 мг/дм³ девяти химических элементов с относительной расширенной неопределенностью (0,3-0,5) % и (0,4-0,7) % соответственно

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2012 г.), Международном научно-техническом семинаре «Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений. Аттестация программного обеспечения, используемого в метрологии» (г. Санкт-Петербург, 2012 г.), Международной научно-практической конференции «Измерения: состояние, перспективы развития (г. Челябинск, 2012 г.), Международной научно-практической конференции «Измерения. Качество. Безопасность» (Екатеринбург, 2012 г.), 1-й международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (г. Екатеринбург, 2013 г.), Втором съезде аналитиков России (г. Москва, 2013 г.), IV-й Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (г. Пермь, 2014 г.), II-й и III-й Международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений» (г. Менделеево, 2017 г. и 2018 г.), III-й Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург 2018 г.), Международной научно-технической конференции «Метрология 2019» (Минск, Республика Беларусь, 2019 г.).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 20 работ, в том числе: 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публика-

ции основных научных результатов; 2 статьи в сборниках трудов международных конференций; 2 тезиса докладов на российских и 10 тезисов докладов на международных конференциях, а так же 1 документе по стандартизации (МИ 3560).

Личный вклад автора

Проведение измерений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, в том числе при разработке и испытаниях стандартных образцов растворов девяти химических элементов; планирование экспериментов и обработка измерительной информации, полученной методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и высокотемпературной экстракции в несущем газе для оценки массовой доли основного компонента в эталонах сравнения в виде чистых веществ, их однородности и характеристик точности осуществлены автором лично. Автор непосредственно участвовал в измерениях примесей азота, кислорода, водорода, углерода и серы в материале эталонов сравнения в виде чистых веществ методами восстановительного и окислительного плавления. В работах, опубликованных в соавторстве, личный вклад автора в равных долях с соавторами.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, приложения, выводов и списка литературы, включающего 96 библиографических ссылок. Работа изложена на 133 страницах текста, содержит 53 таблицы и 38 рисунков.

1 Обзор литературы

Чистота веществ является главным параметром, на который необходимо обратить внимание при исследовании их свойств. Это тем более важно когда речь идет об использовании чистого вещества как некоторого приближения к прототипу моля, т.к. только эта единица из семи основных в Международной системе единиц (система СИ) не имеет своего эталона [3].

В этом смысле важной научной задачей является всестороннее изучение чистых веществ для их практического применения в качестве эталонов сравнения в метрологических работах и аналитической химии.

1.1 Обзор применяемых методов измерений химического состава

В настоящее время для измерений состава веществ чаще всего используют методы атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии. Барановская В.Б. в своей работе показала распространенность этих методов путем анализа существующих документов в области стандартизации [4, с. 43], где спектральные методы для анализа чистых веществ представлены более чем в 35 документах.

В настоящей работе будут рассматриваться результаты измерений, полученные атомно-эмиссионной и масс-спектрометрией, как взаимодополняющие в плане диапазонов измерений и реализующие различные способы обеспечения прослеживаемости количественного химического анализа.

Эти методы являются основой «Государственного вторичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012 [5], и при этом не являются абсолютными (прямыми), а требуют калибровки по стандартным образцам (СО) состава веществ для установления зависимости выходного сигнала соответствующих средств измерений от содержания определяемого компонента. Абсолютным же может считаться метод, реализация которого позволяет произвести измерение физической величины без ссылки на эталон этой величины [6], или, как в данном случае – СО.

Так, Консультативный комитет по количеству вещества определяет «первичный метод измерения как метод, имеющий наивысшие метрологические свойства, модель (математическое уравнение) и реализация которого полностью описаны и поняты в терминах единиц системы СИ» [7,8] и, помимо прочих, относит кулонометрию к первичным абсолютным методам, а титриметрию и масс-спектрометрию с изотопным разбавлением к относительным первичным методам.

Кулонометрическое титрование, кулонометрия с контролируемым потенциалом и масс-спектрометрия составляют основу «Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176» [9]. Этот эталон воспроизводит соответствующие единицы величин, как уже отмечено, без ссылки на единицы величины того же рода и передает размер величины эталонам сравнения, стандартным образцам и вторичным эталонам согласно государственной поверочной схеме (ГПС) [10,11]. Исключением является только установка, реализующая метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, которая используется для определения массовой доли примесного состава методом добавок и методом изотопного разбавления. Эта установка позволяет использовать схему «100 % минус сумма примесей» [12,13].

И эталоны сравнения в виде высокочистых веществ [14], находящиеся в поле первичного эталона согласно ГПС, и стандартные образцы являются средствами передачи единиц величин, характеризующих химический состав.

1.2 Анализ средств передачи единиц величин, характеризующих химический состав

Передача единицы величины (т.е. приведение размера величины, хранимой средством измерений, к единице величины, воспроизводимой или хранимой эталоном данной единицы величины или стандартным образцом) в количественном химическом анализе по сути является установлением калибровочной зависимости выходного сигнала аналитического прибора от содержания химического элемента (или компонента) в стандартном образце (СО). Такие СО можно разделить на 2 большие категории по признаку агрегатного состояния.

К условной первой категории относятся матричные СО, материал которых чаще всего представляют собой монолит или порошок (стружку). Некоторая часть из них в основном предназначена для контроля качества измерений в соответствии с определенной номенклатурой методик измерений, и часто аттестованные значения содержания компонентов определены межлабораторным экспериментом, а значит могут иметь неизвестное смещение. Такие СО могут осуществлять передачу единицы величины, однако спектр применения их в таком качестве очень узкий (например, для эмпирических методик измерений). Другая часть из этой категории представляет собой монолитные образцы сплавов или т.п. и непосредственно предназначена для калибровки аналитических приборов – например, рентгенофлуоресцентных или атомно-эмиссионных спектрометров с дуговой или искровой ионизацией. Аттестованные значения этих СО получены либо путем межлабораторного

эксперимента, либо с применением стандартизованных или аттестованных методик измерений. Прослеживаемость аттестованных значений даже в последнем случае не всегда очевидна и может быть установлена с помощью СО растворов химических элементов или СО в виде чистых химических веществ, которые в свою очередь прослеживаются к первичным методам на основе кулонометрии, реализованным на ГЭТ 176. Такие СО можно отнести ко второй условной категории – растворы веществ, т.к. даже если исходно СО может представлять собой чистый металл или соль, его применение связано с переводом в раствор. Далее будем рассматривать СО именно растворов химических элементов, т.к. их основное назначение – передача единицы величины при калибровке аналитической аппаратуры.

1.2.1 Стандартные образцы растворов химических элементов

Среди утвержденных типов СО растворов химических элементов большую часть занимают СО, выпускаемые в стеклянных ампулах с номинальной массовой концентрацией металла 1 г/дм³ и относительной погрешностью 1 % [15].

В работе [16] сформулированы ограничения при применении таких стандартных образцов. Среди них можно отметить следующие:

- относительно низкая точность аттестованного значения, которая, как правило, составляет не менее 1 %;
- содержание аттестуемого компонента выражено в единицах массовой концентрации, что не позволяет использовать весовой метод разбавления этих растворов;
- упаковка стандартно образца может негативно сказываться на примесном составе раствора, т.к. передает некоторое количество примесей в материал СО;
- материал СО зачастую имеет в своем составе небольшие количества различных примесей, что ограничивает возможность приготовления мультиэлементных калибровочных растворов.

Авторы одной из последних работ посвященных созданию стандартных образцов растворов химических элементов [17] предлагают ряд способов для минимизации описанных недостатков:

- аттестованное значение СО выражено в единицах массовой доли;
- в паспорте СО приведена плотность раствора и данные о примесном составе.

Вместе с положительными тенденциями авторы [17] не предложили повышение точности стандартных образцов, в частности, из-за межэкземплярной неоднородности, связанной с процедурой фасовки в стеклянные ампулы и с самой тарой.

Автором настоящей работы совместно с коллегами в статье [16] были предложены иные варианты упаковки, которые, однако, не нашли широкого применения ввиду низкого качества материала полипропиленовых туб. Проблема заключается в том, что значительная часть туб имеет неоднородную толщину стенок, и в тубах с тонкими стенками стабильность раствора резко снижается, чего не было обнаружено в пилотных исследованиях. Учитывая, что характеристики стабильности СО являются одним из основных источников неопределенности аттестованного значения, исследование способов фасовки и изучение тары является одним из основных направлений при разработке и производстве СО растворов химических элементов.

1.2.2 Чистые вещества

Чистые вещества используются в аналитической химии в виде их растворов [12] для установления калибровочных зависимостей [4,18,19]. Чистота материала или, по-другому, массовая доля основного компонента (МДОК), является основой для прослеживаемости измерений состава веществ и материалов.

Исследования чистоты веществ нужны в метрологической практике, т.к. большинство доступных материалов не сопровождаются данными о полном примесном составе, а лишь данными о некоторых технологических примесях.

При использовании ЧВ нужно прежде всего определить цели и исходя из этого оценить достаточный уровень чистоты. Авторы статьи [12] предлагают оценить содержание 91 примеси для оценки полного примесного состава. Такой подход делает процедуру оценки МДОК намного дороже в сравнении с прямым способом, хотя и приводит к лучшим показателям точности. Следовательно, нужно определить достаточный уровень точности для практики [19].

В отечественном документе [13] даны рекомендации касательно выбора и характеристики чистых веществ. Эти подходы основаны на международном опыте в области метрологии чистых веществ [20,21] и применялся сразу несколькими участниками в сличениях ССQM-P107.1 «Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes» [22], ССQM-P149 «Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination» [18] (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» [23] (представлены результаты, полученные как прямым, так косвенным способами).

В работах [20,24] показано, что высокочистые материалы могут выступать в качестве материальной реализации единицы моля в Международной системе единиц величин

(SI), а их гравиметрически приготовленные растворы являются первичными калибровочными растворами и могут применяться в множестве методов количественного химического анализа. Имея достаточно большую коллекцию чистых веществ, разумно использовать их растворы (*primary calibration solution* по [20]) для характеристики СО растворов элементов (*secondary calibration solution* по [20]) методом высокоэффективной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой ввиду высокой прецизионности [25,26]. При этом, учитывая, что относительная расширенная неопределенность массовой доли основного компонента в растворе чистого вещества будет порядка 0,05 %, относительная расширенная неопределенность массовой доли этого компонента в СО будет порядка (0,1-0,5) % в зависимости от его стабильности или назначенного срока годности [27]. Таким образом, может быть реализована схема обеспечения прослеживаемости СО моноэлементных растворов.

1.3 Основные способы характеристики стандартных образцов и чистых веществ

Для указанных ранее целей можно выделить три основных способа характеристики СО и чистых веществ⁴.

1. Измерение содержания аналита прямым способом с использованием первичного метода. Далее (п. 1.3.1) приведен алгоритм гравиметрического титрования, который позволяет получать результаты с относительной суммарной стандартной неопределенностью от характеристики (0,1-0,3) % [13,28].

2. Расчетно-экспериментальная процедура приготовления материала СО из чистого химического соединения с известным содержанием аналита. Далее (п. 1.3.2) приведен основной алгоритм оценки чистоты по схеме 100 % минус сумма примесей и алгоритм расчета по процедуре гравиметрического приготовления раствора. Этот подход позволяет получать результаты с относительной суммарной стандартной неопределенности от характеристики порядка 0,05 % [27].

3. Измерение содержания аналита косвенным способом. Далее (п. 1.3.3) приведен алгоритм компаративного метода высокоэффективной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, который позволяет провести измерения с высокой прецизионностью (порядка 0,01 % отн.), а суммарная стандартная неопределенность измерений зависит от выбранного образца для калибровки.

⁴ Далее рассмотрены методы, задействованные в данной работе при исследовании ЭС и СО и/или реализованные в ГВЭТ 196-1.

1.3.1 Прямой способ измерений массовой доли основного компонента

Метод гравиметрического титрования основан на образовании комплексных соединений катионов металлов трилоном Б $\text{Me}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} = [\text{MeY}]^{2-} + 2\text{H}^+$ [29,30].

Массовую долю аналита можно определить двумя способами [29]:

- прямое титрование раствором трилона Б;
- обратное титрование, при котором избыток трилона Б оттитровывают раствором слабого комплексообразователя компонента.

Массовую долю иона металла в растворе (ω , мг/г) вычисляют по формулам:

$$w_p = \frac{m_y \cdot A_y \cdot (m_{y2} - m_{y1}) \cdot M}{M_y \cdot m_{y0} \cdot m_2}, \quad (1)$$

$$w_o = \frac{m_y \cdot A_y \cdot M}{M_y \cdot m_{y0} \cdot m_1} \cdot \left(m_y^s - m_y^b \cdot \frac{m_k^s}{m_k^b} \right), \quad (2)$$

где m_y – масса трилона Б, г;

A_y – аттестованное значение массовой доли трилона Б, %;

$M_y=372,2369$ – молярная масса трилона Б, г/моль [31];

M – молярная масса определяемого компонента, г/моль;

m_{y0} – масса раствора трилона Б, г;

m_{y1} и m_{y2} – массы раствора трилона Б, соответствующие первой и второй точкам эквивалентности, г;

m_2 – масса раствора аналита, добавленного после регистрации первого пика на кривой титрования, г;

m_1 – масса определяемого компонента, г;

m_y^s и m_y^b – массы раствора трилона Б, в пробе и холостой пробе, соответственно, г;

m_k^s и m_k^b – массы раствора комплексообразователя, при титровании пробы и холостой пробы, соответственно, г.

1.3.2 Косвенный способ определения массовой доли основного компонента

Для оценки МДОК могут быть использованы формулы [13] (подробнее в п. 2.2):

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r \frac{y_j}{2}, \quad (3)$$

$$y_j = \frac{3 \cdot s(\text{BV})_j}{b_j}, \quad (4)$$

$$U(k=2) = k \cdot u_c = 2 \cdot u_c = 2 \sqrt{\sum_{i=1}^n u(x_i)^2 + \frac{1}{4} \sum_{j=1}^r y_j^2} \quad (5)$$

где x_i – результат измерения массовой доли i -й обнаруженной примеси, %;
 n – количество обнаруженных примесей;
 y_j – предел обнаружения j -й примеси, %;
 r – количество пределов обнаружения;
 b_j – коэффициент наклона градуировочной характеристики для j -й примеси;
 $s(BV)_j$ – стандартное отклонение результатов измерений, полученное на фоновом растворе для j -й примеси;
 $u(x_i)$ – стандартная неопределенность измерений i -й примеси, %;
 $u(y_j) = \frac{y_j}{2}$ – стандартная неопределенность измерений пределов обнаружения j -й примеси, % [13].

При этом $n + r$ не менее 91 для чистых металлов и может быть меньше для солей и оксидов на то количество элементов, которые входят в состав исследуемого вещества.

Массовую долю основного компонента в растворе рассчитывают по формуле [27]

$$x = K_{stab} \cdot K_{homo} \cdot K_{evap} \cdot \left(w_0 + \frac{m_n \cdot w \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} - 1 \right)}{m_r \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_n} - 1 \right)} \right), \quad (6)$$

где $K_{stab}, K_{homo}, K_{evap}$ – коэффициенты, связанные с временной стабильностью, с однородностью и с возможным испарением раствора в процессе приготовления соответственно (в расчетах принимаются равными 1, а их неопределенности устанавливаются экспериментально);

w_0 – массовая доля основного компонента в бланке (в примере ниже величина принята равной 0 с неопределенностью в виде предела обнаружения);

m_n – масса навески исходного материала (чистого металла);

m_r – масса раствора;

w – массовая доля основного компонента в исходном материале;

ρ_a, ρ_r, ρ_n – плотности воздуха, раствора и исходного материала соответственно.

1.3.3 Компаративный способ передачи единицы величины

«Передача единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов на эталоне основана на использовании внутреннего стандарта и происходит путем многократных компаративных измерений относительных интенсивностей выходного сигнала в растворах исследуемых и калибровочных образцов» [26,16] (подробнее в п. 4.1.2).

Оценка массовой доли элемента производится по формуле

$$w = w_r \cdot \frac{I_a \cdot K_r}{I_r \cdot K_a}, \quad (7)$$

где I_r и I_a – относительные интенсивности аналита и внутреннего стандарта в калибровочном и анализируемом образцах соответственно;

K_r и K_a – коэффициенты гравиметрического разбавления калибровочного и анализируемого растворов соответственно;

w_r – массовая доля (массовая (молярная) концентрация) компонента в калибровочном растворе, мг/г.

С помощью этого подхода можно передавать единицу массовой доли компонентов от калибровочного образца раствору пробы с помощью компаратора.

1.4 Обеспечение прослеживаемости

При осуществлении характеристики как стандартных образцов, так и эталонов сравнения необходимо придерживаться принципов обеспечения метрологической прослеживаемости измерений аттестуемой характеристики, т.е. определить связь каждой величины, входящей в уравнение измерений с единицами международной системы посредством эталонов этих единиц. Авторы [32] рассматривают прослеживаемость измерений в химии комплексно и выделяют следующие составляющие (рисунок 1):

- прослеживаемость результата анализа как его свойство, однозначно связанное с национальным эталоном через неразрывную документированную цепочку сличений и основанное на прослеживаемости эталонов (СО), оборудования и методов, применяемых для получения этого результата;
- прослеживаемость эталона (СО) как свойство его аттестованного значения, однозначно связанное с национальным эталоном через неразрывную документированную цепочку сличений и основанное на данных о его характеристике, стабильности и однородности;
- прослеживаемость оборудования в виде управления этим оборудованием, включая калибровку, настройку, техническое обслуживание, регистрацию состояния, поломок и т.п.;
- прослеживаемость методик анализа, как способность этой методики предоставлять прослеживаемые результаты после соответствующей валидации.

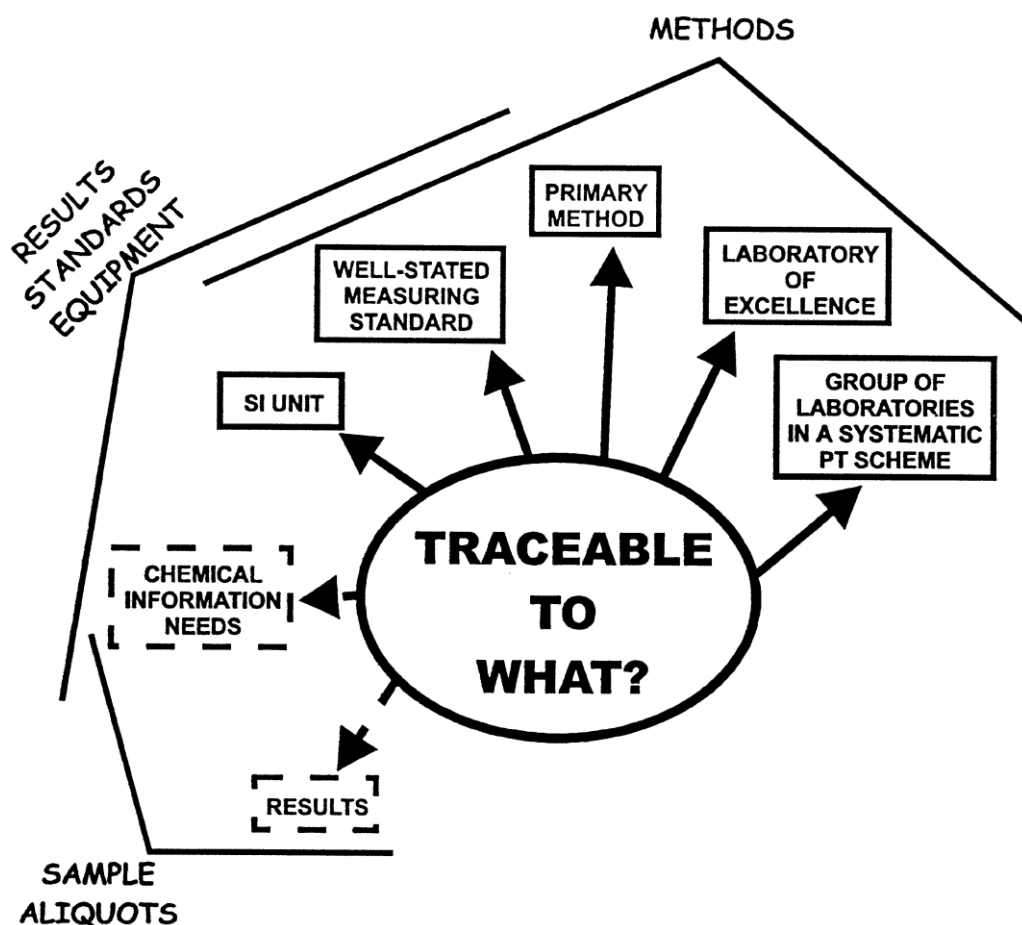


Рисунок 1 – Составляющие прослеживаемости химических измерений [32]

Для прямого способа определения массовой доли основного компонента (МДОК) в чистых веществах методами кулонометрии прослеживаемость обеспечивается путем применения закона Фарадея, где прослеживаемость установлена до значения константы Фарадея [33] и до основных единиц – ампер, килограмм и секунда [34,35,7] и, в случае с гравиметрическим титрованием, к титрантам, охарактеризованным абсолютным методом.

Что касается косвенного подхода, то здесь необходимо установить прослеживаемость через применяемые СО для калибровки масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) [36]. Этот процесс в некотором смысле итерационный, т.к. большая часть этих СО имеет установленную прослеживаемость через титриметрию с применением титрантов, охарактеризованных на ГЭТ 176 до основных единиц СИ и фундаментальных констант. Однако в тех случаях, когда в материале эталона сравнения обнаружено значительное содержание примесного элемента, СО которого не имеет четкой прослеживаемости, необходимо установить эту прослеживаемость либо прямым способом, либо косвенным, который в свою очередь может столкнуться с подобной проблемой.

Практика показывает, что во многих метрологически-развитых странах используют иерархическую систему для обеспечения прослеживаемости в химии. Эта система

опирается на соглашение о взаимном признании измерительных и калибровочных возможностей. Иерархию возглавляет национальный метрологический институт (НМИ), который периодически подтверждает свои измерительные возможности путем участия в ключевых сличениях под эгидой КККВ МКМВ. НМИ чаще всего используют первичные/высокоточные методы для характеристики первичных стандартных образцов и стандартных образцов в виде моно- или мультиэлементных растворов. С помощью этих образцов происходит передача единицы величины коммерческим производителям стандартных образцов и конечным пользователям

США по этой схеме разработаны стандартные образцы SRM серии 3100 [37], которые поставляются в виде моноэлементных растворов чистых металлов или их солей в водных растворах неорганических кислот. Точность этих образцов характеризуется относительной расширенной неопределенностью порядка (0,1–0,3) %, а прослеживаемость обеспечивается применением «высокочистых веществ (NIST Primary Materials) и их сравнением с растворами («primary standards»), приготовленными из высокочистых веществ» [38,25]

В **Мексике** основой прослеживаемости к единицам СИ является применение методов, не требующих калибровки (абсолютных или первичных методов) [39]. Для характеристики стандартных образцов, используют кулонометрическое титрование в качестве первичного метода (рисунок 2).

В **КНР** помимо разработок подобных США с моноэлементными стандартными образцами с относительной расширенной неопределенностью от 0,2 до 1,5 %, проведены разработки стандартных образцов в виде чистых солей с массовой долей основного компонента не менее 99,9 % и расширенной неопределенностью аттестованного значения от 0,005 до 0,04 %.

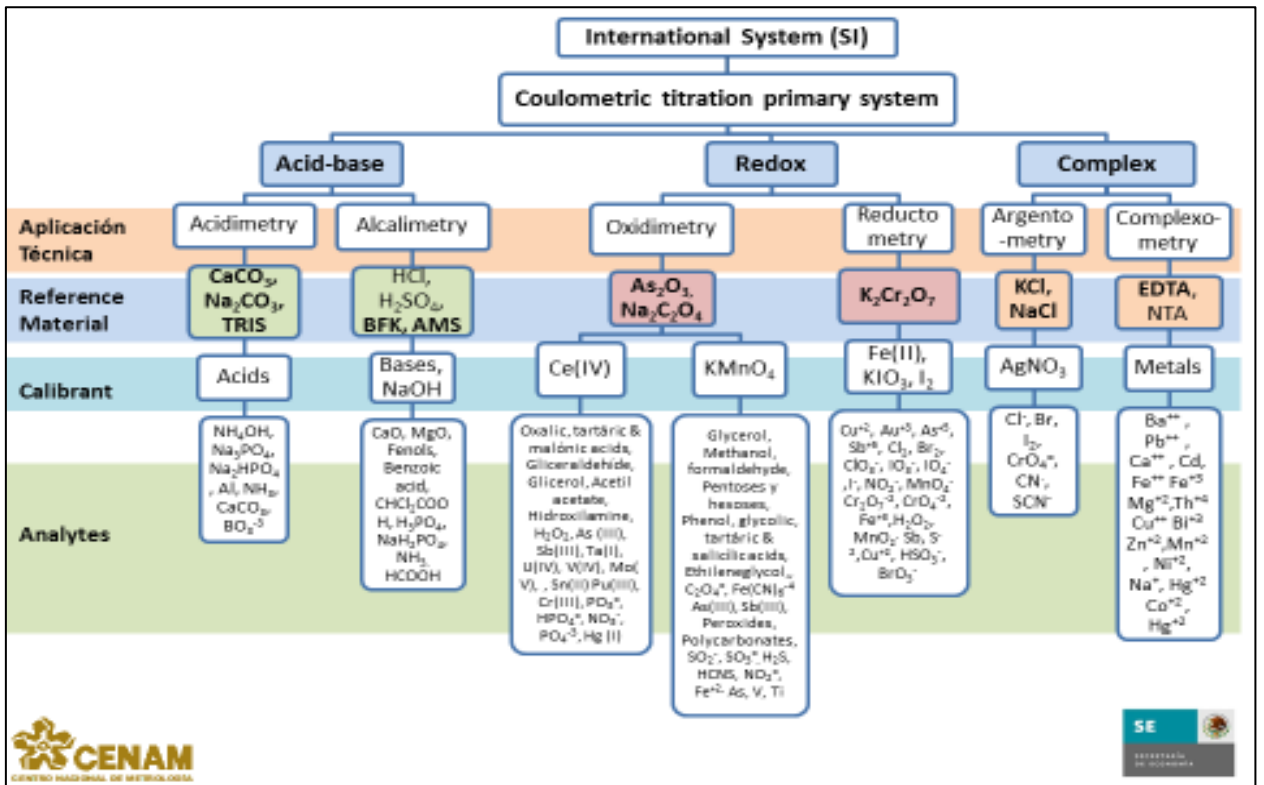


Рисунок 2 – Определение чистоты высокочистых солей в CENAM, Мексика [40]

В Японии так же применяется иерархическая схема [41], на вершине которой находятся стандартные образцы NMIJ (National Metrology Institute of Japan). Эти стандартные образцы являются первичными в схеме прослеживаемости, а образцы, выпускаемые в аккредитованных лабораториях – вторичными (рисунок 3).

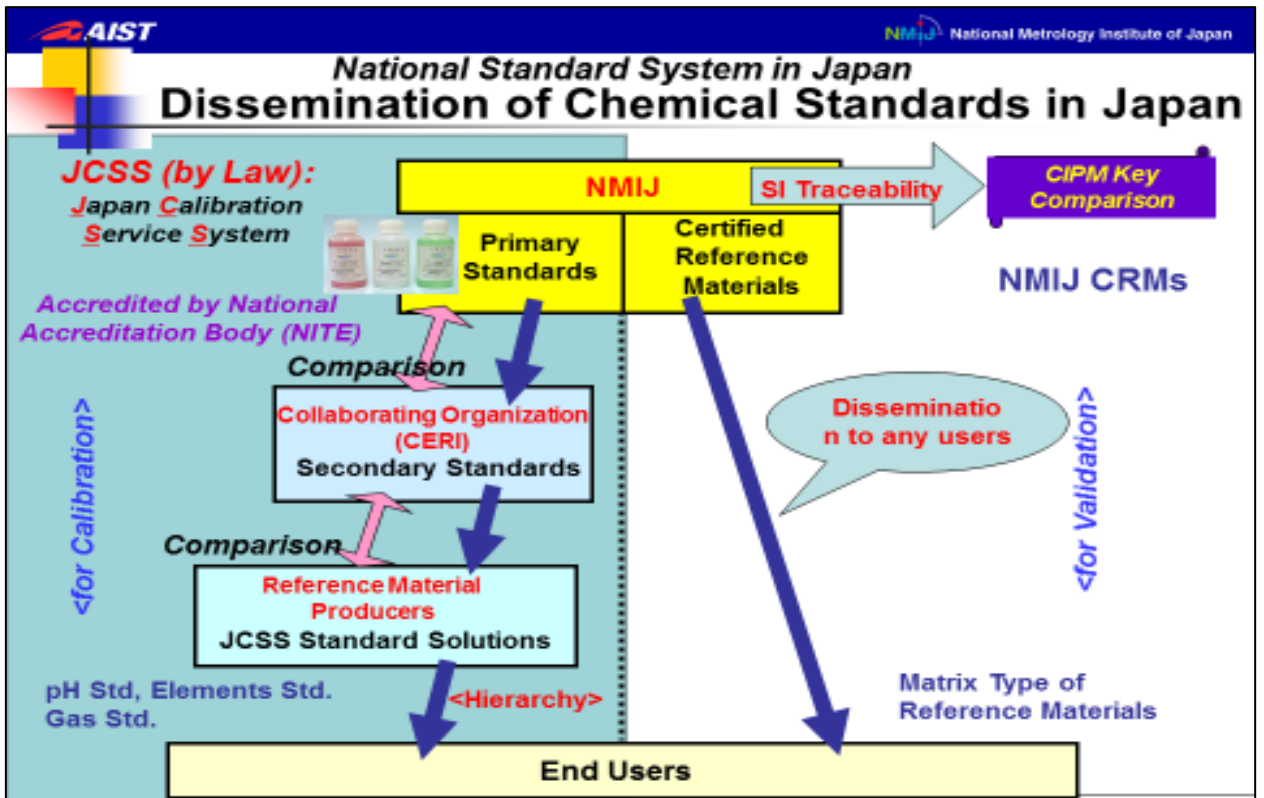


Рисунок 3 – Схема распространения стандартных образцов состава веществ и материалов в Японии [41]

При определении массовой доли основного компонента прямым способом в НМИИ используют гравиметрию, кулонометрию и титриметрию (рисунок 4).

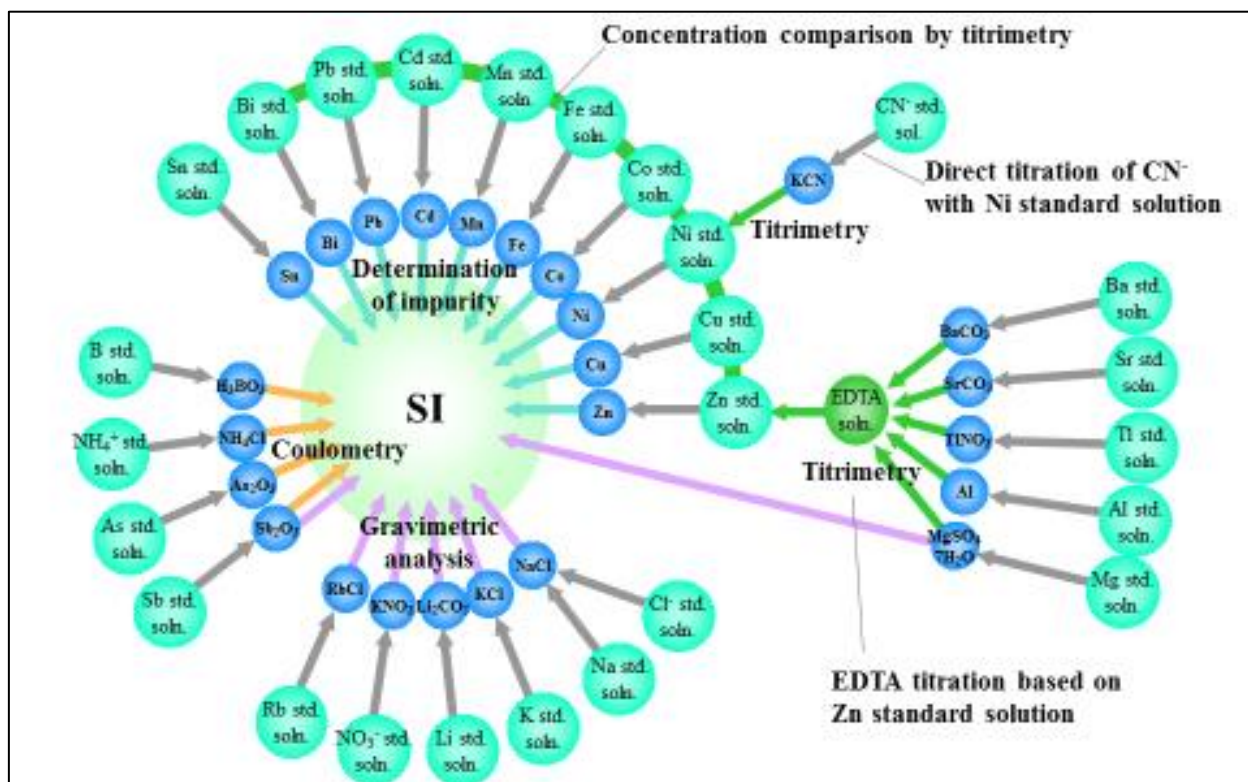


Рисунок 4 – Схема определения чистоты неорганических соединений и обеспечения прослеживаемости к единицам СИ

Канаде и Германии используют косвенный подход к оценке чистоты по схеме сто процентов минус сумма примесей. В Канаде используют масс-спектрометрию тлеющего разряда (GD-MS). Примечательно что измерения этим методом прослеживаются к единицам системы СИ через известные потенциалы ионизации. И хотя это характеризуется высокой неопределенностью измерений массовых долей отдельных микропримесей, неопределенность оценки чистоты остается на достаточно высоком уровне.

В Германии для этого применяют масс-спектрометрию для оценки металлических примесей и методы окислительного и восстановительного плавления – для газообразующих примесей (рисунок 5). На этой основе разработаны первичные стандартные образцы в виде чистых металлов и солей, которые используются только в НМИИ [42,43].

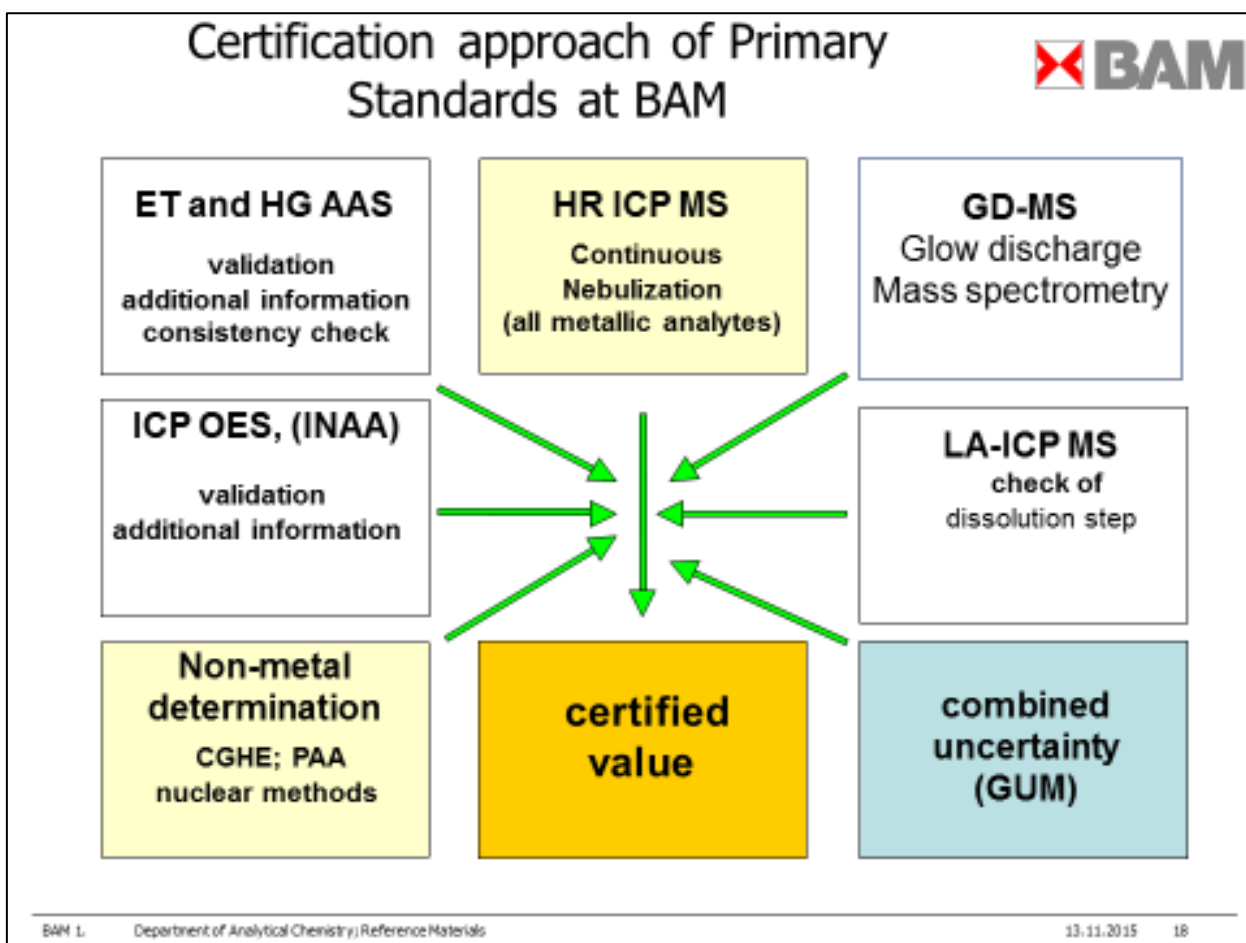


Рисунок 5 – Методы, используемые для сертификации первичных стандартных образцов (BAM, Германия)

Схему прослеживаемости передачи единиц величин содержания компонентов в неорганических веществах и материалах в Германии можно представить в виде схем на рисунках 6 и 7.



Рисунок 6 – Схема прослеживаемости результатов измерений к единицам СИ (BAM, Германия)

Таким образом, можно, основываясь на международном опыте [12,19], провести аналогию между разрабатываемыми эталонами сравнения и их аналогами в виде чистых металлов и солей (Primary reference material; primary material [25]). Эти объекты принципиально отличаются от чистых материалов доступных на рынке прежде всего тем, что массовая доля основного компонента установлена исходя из принципов обеспечения прослеживаемости измерений, а также тем, что оценка чистоты этих материалов произведены с максимальной достоверностью. В этом случае эталоны сравнения могут возглавить схему обеспечения прослеживаемости количественного химического, а через их растворы (Primary calibration solution; primary element solutions [44]) передать единицу величины вплоть до рутинных измерений в испытательных лабораториях.

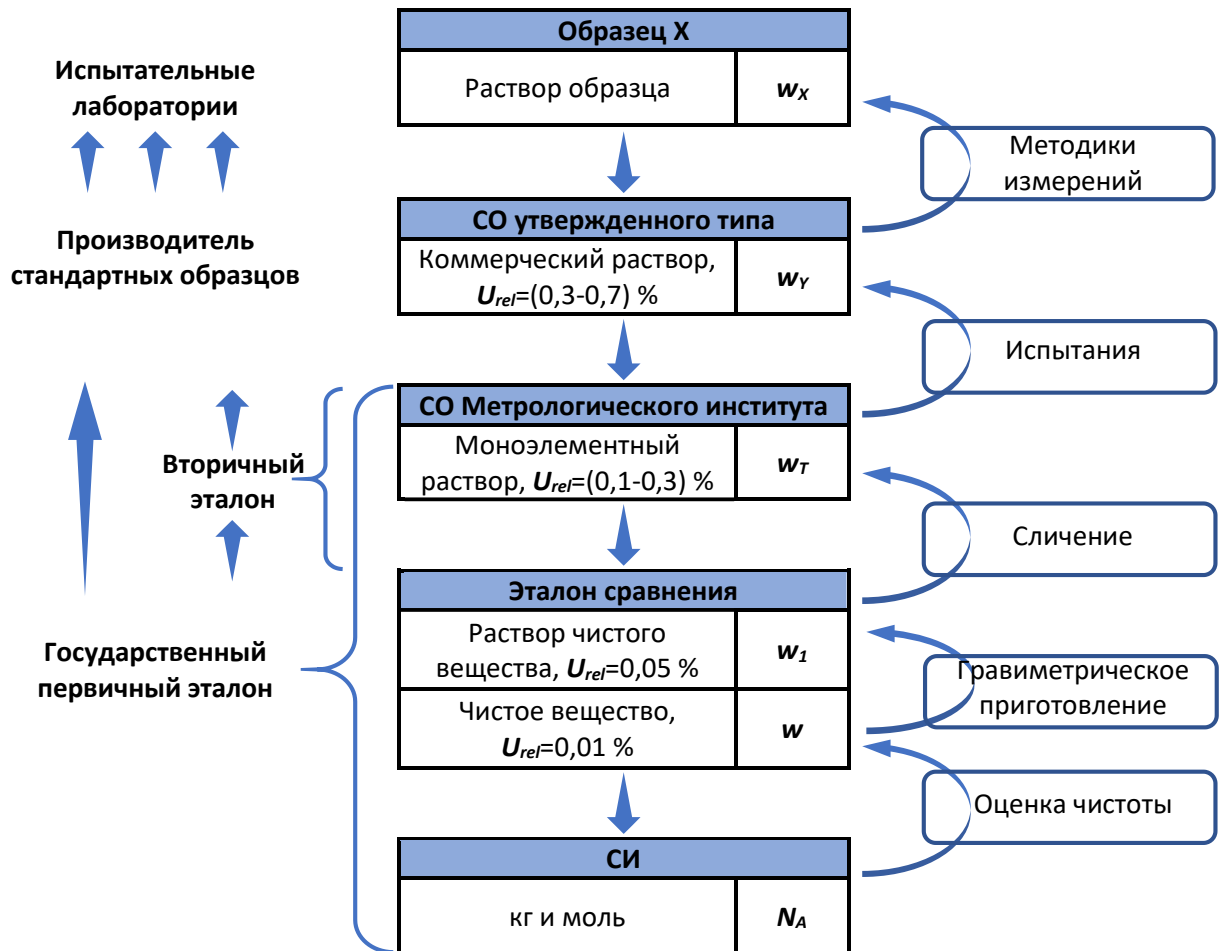


Рисунок 7 – Цепочка метрологической прослеживаемости для элементного анализа. Она показывает связь массовой доли w_x элемента в неизвестном образце X с СИ (Международная система единиц измерений). N_A – постоянная Авогадро; U_{rel} – относительная расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$) [45,46]

Выводы по главе 1

1. Анализ литературы показал широкое распространение спектральных методов анализа химического состава и применимость МС-ИСП для оценки чистоты веществ для создания на их основе эталонов сравнения, а АЭС-ИСП для характеристики СО растворов элементов.

2. Продемонстрирована принципиальная возможность обеспечения метрологической прослеживаемости при передаче единиц величин от эталонов сравнения в виде чистых веществ СО, предназначенным для калибровки аналитического оборудования как в метрологических задачах, так и при проведении рутинных измерений.

3. Выявлены недостатки существующей номенклатуры СО утвержденных типов как в количественном выражении, так и в их качественных характеристиках.

На основании проведенного анализа сформулированы следующие задачи:

- провести анализ алгоритмов оценки чистоты косвенным способом с целью выбора оптимального;
- провести экспериментальные исследования материалов эталонов сравнения для оценки их однородности
- разработать эталоны сравнения в виде высокочистых веществ на основе выбранного алгоритма;
- произвести выбор оптимальных параметров измерений на атомно-эмиссионном спектрометре с целью повышения точности измерений при характеристике стандартных образцов растворов элементов;
- провести экспериментальные исследования упаковки стандартных образцов растворов элементов для оценки стабильности материала и разработать процедуры экспрессного контроля стабильности новых партий СО;
- разработать стандартные образцы растворов элементов с установленной метрологической прослеживаемостью, отвечающие современным требованиям аналитического контроля.

2 Анализ различных подходов к оценке чистоты косвенным способом

2.1 Методические основы

Чистота вещества или массовая доля основного компонента – это основная характеристика материала, который может быть использован в качестве эталона сравнения для хранения и передачи единиц величин, характеризующих состав. Однако, производители чистых неорганических веществ чаще всего представляют на рынок свою продукцию, приводя массовую долю основного компонента с маркировкой «100 % минус сумма обнаруженных металлических примесей» [24].

Кроме этого, в нормативных документах, содержащих технические условия и требования к химическому составу на многие виды продукции из чистых металлов, содержатся требования к предельным содержаниям узкого круга примесей. Например, в ГОСТ Р 53803 [47] определено 5 марок меди (в зависимости от допускаемых содержаний отдельных примесей), из которых возможно изготовление медной катанки с заданными свойствами для электротехнических целей. Таким образом, при производстве этих марок меди сокращаются затраты на избыточный контроль состава в части, мало влияющей на потребительские свойства. С технической точки зрения такой подход вполне обоснован. Собственно, поэтому такой вариант можно назвать – «техническая чистота» или по-другому – «целевая чистота» [4, с. 109]. Далее во избежание путаницы будем пользоваться термином «техническая чистота» для описания отдельных алгоритмов обработки результатов измерений примесного состава, т.к. он не обязывает конкретизировать номенклатуру определяемых примесей в исследуемом материале в отличие от термина «целевая чистота», который, очевидно, связан с конкретными требованиями.

Касательно же оценки чистоты материала эталона сравнения, описанный выше подход, не применим прежде всего потому, что модель является неполной, и, следовательно, может давать смещенный результат.

Альтернатива – «академическая чистота» [4, с. 109], оценка которой подразумевает определение полного (или практически полного) примесного состава исследуемого материала. Например, для той же меди [47] марки М001б из допусков по примесному составу можно определить «целевую чистоту» не ниже 99,9935 %, а из результатов, представленных в главе 3, можно оценить, что массовая доля меди, полученная как 100 % минус сумма целевых примесей, составляет 99,9972 % (что соответствует требованиям), массовая доля меди, полученная как 100 % минус сумма обнаруженных примесей, составляет 99,9943 %, а с учетом пределов обнаружения «академическая чистота» составит лишь 99,9919 %.

2.1.1 Методы измерений содержания неорганических микропримесей

В Работе использованы следующие методы атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) для определения металлических микропримесей.

Для оценки содержания примесей также может использоваться атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС). Пределы обнаружения в ААС для большинства элементов составляют $(10^{-6} - 10^{-4})$ % в пламенном и $(10^{-9} - 10^{-7})$ % в электротермических вариантах [48]. Однако в задачах, связанных с определением большого перечня примесей, применение ААС не оправдано и далее рассматриваться не будет.

Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) [48,49]

Метод основан регистрации характеристического излучения атомов химических элементов в возбужденном состоянии. Наилучшим источником возбуждения атомов в АЭС является **индуктивно-связанная плазма** [49,50] (ИСП), которая обладает высокой стабильностью что позволяет улучшить аналитические характеристики.

Пределы обнаружения в АЭС составляют порядка 10^{-7} % в большинстве случаев лишь в ограниченном перечне матриц и для узкого круга определяемых элементов. Характерными же для **атомно эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП, АЭС-ИСП)** являются пределы обнаружения порядка 10^{-5} % [49].

Основное преимущество АЭС над ААС состоит в том, что метод позволяет одновременное определение содержаний множества химических элементов, к тому же отсутствуют матричные эффекты от атомизатора.

С помощью этого метода также возможно реализовать методику компаративных измерений, позволяющую передавать единицу массовой доли элементов на макроуровне от первичных (абсолютных) методов с высокой точностью [16].

Масс-спектрометрия (МС) [48,49,51]

Метод основан на сортировке элементов по отношению массы к заряду. Замечательной особенностью МС является возможность произвести анализ не только массовой доли элемента, но и разделить изотопы. Это позволяет реализовать **метод изотопного разбавления** [52,53], который позволяет повысить точность определения содержания микропримесей в несколько раз, т.к. на точность анализа не оказывают влияние неспектральные интерференции, связанные с изменением чувствительности прибора во времени, матричные эффекты и т.д., поскольку измеряется не абсолютная концентрация изотопа, а изотопное отношение. По той же причине в силу протекания изотопного обмена между образцом и добавкой потери аналита при манипуляциях с пробой не так значимы [54,51, сс. 228-232].

Обычный МС-ИСП прибор способен определить содержание от (1-10) нг/дм³ до (10-100) мг/дм³ [54].

Авторы [55] отмечают главенствующую позицию МС-ИСП в метрологии неорганической химии и приводят 56 международных сличений в качестве подтверждения. В сличениях приняло участие 16 НМИ, используя МС-ИСП для элементного анализа или изотопного анализа.

Необходимо отдельно выделить МС тлеющего разряда (ТР МС, GDMS), т.к. этот метод позволяет проводить анализ проб без перевода их в раствор [56,57]. В международных изданиях представлен ряд обзоров по масс-спектрометрии с тлеющим разрядом [58,59,60], но в русскоязычной научной литературе подобные публикации мало распространены.

В таблице 1 представлены сравнительные характеристики некоторых методов масс-спектрометрии [51, с. 257]

Таблица 1 – Сравнительные характеристики методов масс-спектрометрии

Вид МС	ПДО, мкг/г	Уровень точности	Ключевые особенности
GDMS	0,0005-0,1	++	высокая чувствительность, возможность оценки ПДО методом нормировки
МС-ИСП	0,000001-	++	высокая скорость и чувствительность
ID МС-ИСП	0,001	+++	
LA-МС-ИСП	0,00001-0,001	+	высокая скорость и чувствительность

Так или иначе рассмотренные выше методы АЭС-ИСП и МС-ИСП имеют свои достоинства и недостатки. Важным достоинством этих методов являются возможности быстрого и одновременного определения широкого круга элементов в большом интервале содержаний с приемлемой точностью. Эти методы дополняют друг друга, и их совместное использование позволяет охватывать более широкий диапазон содержаний примесей в одной пробе и это повышает вариативность например если необходимо уточнить результаты измерений с помощью принципиально иного метода который не испытывает помехи в конкретной матрице для отдельных элементов.

2.1.2 Методы измерений содержания газообразующих примесей

В настоящее время для измерений содержания газообразующих примесей (ГП) в виде кислорода, азота, углерода и серы применяются методы восстановительного и окислительного плавления в потоке инертного газа, эмиссионная спектроскопия, спектрометрия

с индуктивно-связанной плазмой, реже активационный анализ на заряженных частицах, масс-спектральный анализ [19,61].

Современная аппаратура не включает вакуумно-экстракционные методы, т.к. они являются устаревшими и применяются только в исследовательских целях [62].

Современные анализаторы, основанные на методах восстановительного и окислительного плавления в потоке инертного газа, значительно превосходят по удобству применения анализаторы, основанные на других методах [63].

В работе [62] приведены сведения о пределах обнаружения анализаторов газообразующих элементов основанных на различных методах

Таблица 2 – Сравнение методов (мкг/г)

Метод анализа	Элемент			
	Водород	Азот	Кислород	Углерод
Высокотемпературная (горячая) экстракция в несущем газе	0,01	0,15	0,15	0,2
Эмиссионная спектроскопия с искровым возбуждением (SD-OES)	–	3 (149,2 нм)	25 (130,2 нм)	1 (165,7 нм)
Эмиссионная спектроскопия тлеющего разряда по Гриму (GD-OES)	10 (656,2 нм)	10 (149,2 нм)	20 (130,2 нм)	4 (165,7 нм)
Гамма-активационный анализ	0,1	0,1	0,1	0,1
Масс-спектрометрия с искровым пробоотбором с лазерным пробоотбором	0,2	1	1	0,2
	0,001	0,01	0,03	0,02
Нейтронно-активационный анализ	1	1	5	1

Исходя из вышеизложенного, средства измерения (анализаторы), основанные на методе высокотемпературной (горячей) экстракции, являются оптимальным выбором как в экономическом плане, так и в плане метрологических характеристик при анализе ГП (кислорода, азота, водорода, углерода и серы) в чистых веществах, особенно если учитывать возможность калибровки с помощью газовых доз, что обеспечивает прослеживаемость измерений при использовании поверочных газовых смесей или чистых оксидов и солей металлов [63,64].

2.1.3 Оценивание пределов обнаружения и пределов определения

Необходимость оценки пределов обнаружения и пределов определения для целей настоящей работы связана с вычислениями МДОК по схеме 100 % минус сумма примесей. При этом надо обеспечить достоверность результатов измерений МДОК на основе измерений примесей, большая часть которых оценивается в виде предела обнаружения.

Существуют различные определения терминов - предел обнаружения и предел определения. Например, согласно [65]:

«предел обнаружения (аналита), limit of detection (LOD): Наименьшее содержание аналита, при котором он может быть обнаружен по данной методике анализа вещества или материала с заданной доверительной вероятностью» [65];

«предел определения (аналита), limit of determination, limit of quantitation (LOQ): Наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методике анализа вещества или материала с установленными значениями характеристик погрешности или неопределенности» [65].

В других источниках:

«предел обнаружения, detection limit, limit of detection: Измеренное значение величины, полученное в соответствии с данной методикой измерений, для которого вероятность ошибочного утверждения об отсутствии компонента в материале равна β , а вероятность ошибочного утверждения о его наличии равна α » [66];

«предел обнаружения minimum detectable quantity, detection limit: Минимальное значение независимой величины, которое может быть с уверенностью обнаружено (с вероятностью p), используя стандартное отклонение сигнала холостого опыта в качестве порогового значения» [67].

Различия в определениях этих терминов видимо связано с различием в подходах к их оценке - статистический и вероятностный [68]. При этом общий смысл не меняется если пределы обнаружения оцениваются для средств измерений с линейной калибровкой с инкрементом близким к нулю (как в методах, описанных пп. 2.1.1-2.1.2). Авторы [68] описали связь между LOD и LOQ. Эта связь выражается в виде статистического критерия, который разделяет появление ошибок I рода (ложная тревога) и II рода (пропуск сигнала). Следовательно, эти подходы связаны с оценкой численного значения коэффициента (k), который может принимать значения от 2 до 10 в формуле

$$y_j = k \cdot \frac{S_{0j}}{b_j}, \quad (8)$$

где y_j – предел обнаружения j -го элемента, мг/г;

S_{0j} – стандартное отклонение сигнала в холостом опыте;

b_j – коэффициент наклона градуировочной характеристики для j -й примеси, г/мг.

Чаще всего для LOQ коэффициент k принимают равным 6 [68, с. 231], а для LOD – 6 [69, с. 31]. Тогда разница между LOQ и LOD заключается в том, что в первом случае вероятность ошибок второго рода, т.е. пропуск микропримеси, снижена по сравнению со вторым. На рисунке 8 графически показаны эта разница.

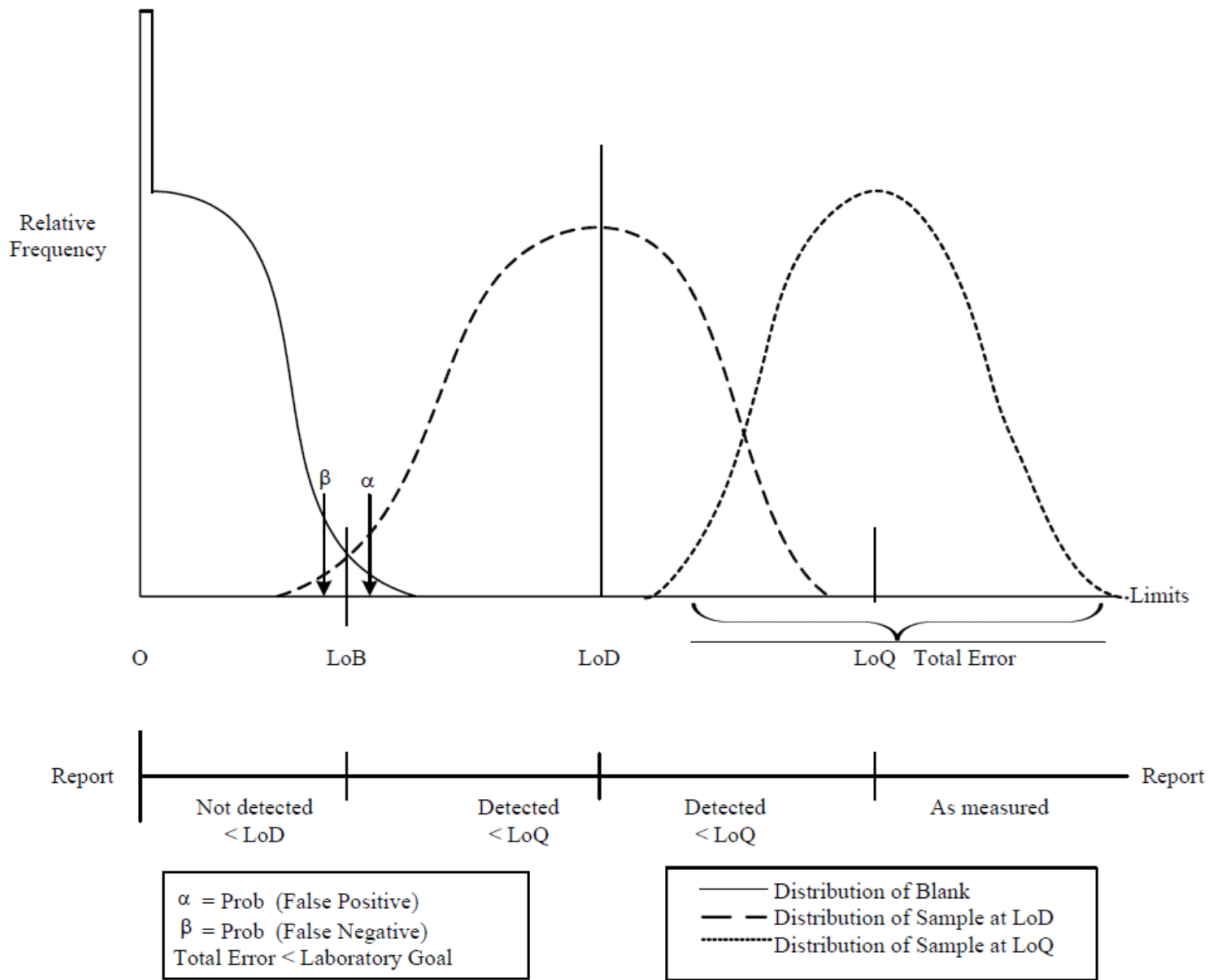


Рисунок 8 – Распределение результатов для бланка (LoB) и проб с содержанием аналита близким к пределу детектирования (LoD) и к пределу определения (LoQ) [70]

Предел обнаружения можно рассматривать как интервал, который содержит значение измеряемой величины

$$x_j \in (0; y_j), \quad (9)$$

где x_j – массовая доля j -го элемента, мг/г.

Тогда превышение верхней границы этого интервала по (9) приводит к тому что обработка измерительной информации в алгоритмах по п. 2.2 становится не верной, а для исключения ошибок второго рода коэффициент k следует выбирать большим или равным 3-м.

2.2 Обзор существующих и новых алгоритмов

Исходя из сказанного ранее, далее проведен сравнительный анализ шести алгоритмов обработки измерительной информации для оценки массовой доли основного компонента по схеме 100 % минус сумма примесей следующими способами: «оценка технической

чистоты», «оценка академической чистоты», «ВАМ», «GUM», «метод интервальной оценки», «метод академика Девярых».

2.2.1 Оценка чистоты по неполному примесному составу

2.2.1.1 Статистический подход

Анализ работ [71,72] показывает, что возможно произвести оценку чистоты вещества по неполным данным анализа. Результаты измерений примесей представляют в виде выборки, состоящей из содержаний обнаруженных примесей и пределов обнаружения [72]

$$\{X_1, X_2, \dots, X_n; Y_1, Y_2, \dots, Y_r\}, \quad n + r = N, \quad (10)$$

где

$$X_i = -\lg x_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (11)$$

$$Y_j = -\lg y_j, \quad j = 1, \dots, r. \quad (12)$$

При полном числе обнаруженных примесей функция распределения величины X характеризуется двумя параметрами – средним μ и дисперсией. Аналогично набор пределов обнаружения Y характеризуется параметрами μ_y и дисперсией.

Функции правдоподобия с учетом работы [73] могут быть представлены в виде:

$$L_x = r \ln \Phi(\xi) - n \ln \sigma - \frac{n}{2\sigma^2} (S^2 + (\bar{X} - \mu)^2), \quad (13)$$

$$L_y = r \ln \Phi(-\xi) - r \ln \sigma_y - \frac{r}{2\sigma_y^2} (S_y^2 + (\bar{Y} - \mu_y)^2), \quad (14)$$

Искомые параметры должны одновременно максимизировать обе функции (13) и (14), т.е. удовлетворять системе

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu = \bar{X} + \frac{r}{n} \frac{\sigma}{\sigma_*} B(\xi) \\ \sigma^2 = \frac{(S^2 + (\bar{X} - \mu)^2)}{1 - \xi \frac{\bar{X} - \mu}{\sigma_*}} \\ \mu_y = \bar{Y} + \frac{n}{r} \frac{\sigma_y}{\sigma_*} B(-\xi) \\ \sigma_y^2 = \frac{(S_y^2 + (\bar{Y} - \mu_y)^2)}{1 + \xi \frac{\bar{Y} - \mu_y}{\sigma_*}} \end{array} \right\}, \quad (15)$$

где \bar{X} , S - выборочные значения среднего и среднеквадратического отклонения величины;

\bar{Y} , S_y - выборочные значения среднего и среднеквадратического отклонения величины Y ;

$$\xi = \frac{\mu - \mu_y}{\sigma_*}, \quad (16)$$

$$\sigma_* = \sqrt{\sigma^2 + \sigma_y^2}, \quad (17)$$

$$B(\xi) = \frac{\varphi(\xi)}{\Phi(\xi)}, \quad (18)$$

$$\varphi(\xi) = (2\pi)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad (19)$$

$$\Phi(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} \varphi(t) dt. \quad (20)$$

Полученные значения из системы (15) используются для вычисления суммарной концентрации примесей. Логарифм суммарного содержания примесей равен

$$Z = \mu - I_N \sigma - 0,25 \sigma^{-1} \lg(N), \quad (21)$$

где

$$I_N = N \int_{-\infty}^{+\infty} t \Phi^{N-1}(t) \varphi(t) dt. \quad (22)$$

Стандартная неопределенность измерений суммарного содержания примесей в соответствии с [72]

$$u(Z) = 3 \cdot 10^{-2} \sigma_y \sigma_* \left(\frac{\sqrt{N}}{n} \right). \quad (23)$$

Этот подход, предложенный академиком Г.Г. Девятым, предполагает, что распределение содержания примесей в чистых веществах должно быть близким к логнормальному. При некоторых известных содержаниях обнаруженных примесей и априорных данных о пределах обнаружения возможно экстраполировать кривую этого распределения, площадь под которой будет равна суммарному содержанию примесей.

2.2.1.2 Оценка технической чистоты

Техническую чистоту на практике часто оценивают по схеме 100 % минус сумма некоторых известных примесей, однако в литературе не встречается описания алгоритмов оценки характеристик точности. Несмотря на это, из модели (24) можно предположить, что неопределенность оценки чистоты можно оценить по формуле (25).

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i, \quad (24)$$

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2}, \quad (25)$$

где x_i - массовая доля обнаруженной i -й примеси, %;
 n - количество обнаруженных примесей.

2.2.2 Оценка чистоты по полному примесному составу

2.2.2.3 Оценка академической чистоты

Как и в случае с оценкой «технической чистоты», четкого и единообразно описания алгоритмов нет, и хоть в уравнениях оценки «академической чистоты» участвует величина, связанная с пределами обнаружения, не всегда оценка МДОК производится по максимальному количеству примесей. В работе [4] говорится о том, что этот «подход состоит в определении полного примесного состава вещества, т.е. практически всех или почти всех элементов Периодической системы», однако на практике перечень примесей ограничивается 30-70 элементами [74]. И хотя содержание 70 элементов это далеко не абсолютно полный химический состав, далее будем рассматривать этот алгоритм, исходя из результатов определения содержания 91 примеси для того, чтобы можно было его сравнивать с другими подобными подходами.

Итак, по всей видимости оценка МДОК и связанной расширенной неопределённости может проводиться по формулам:

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r y_j, \quad (26)$$

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2 + \sum \left(\frac{y_j}{2}\right)^2}, \quad (27)$$

где x_i - массовая доля обнаруженной i -й примеси, %;
 u_{xi} - стандартная неопределенность массовой доли i -й примеси, %;
 n - количество обнаруженных примесей;
 y_j - предел обнаружения j -й примеси, %;
 r - количество пределов обнаружения.

2.2.2.4 Метод по GUM

Этот подход основан на принципах, изложенных в Дорожной карте по оценке чистоты чистых металлических элементов [21]. Представленный в этом документе алгоритм

схож с «академической чистотой» за тем исключением, что для пределов обнаружения предполагается равномерное распределение, а в оценку чистоты принимается половина предела обнаружения:

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r \frac{y_j}{2}, \quad (28)$$

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{xi}^2 + \sum_{j=1}^r \left(\frac{y_j}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2}. \quad (29)$$

Этот подход предполагает, что $n + r = 90$ (и более). Предел обнаружения оценивается по уравнению (8).

2.2.2.5 Метод ВАМ

Анализ данных работ [42,43,75,76] показывает, что массовая доля основного компонента (общая чистота) на основе измерений массовых долей микропримесей вычисляется по уравнению

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r \frac{y_j}{2}, \quad (30)$$

Расширенная неопределенность измерений оценивается по формуле

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{xi}^2 + \sum_{j=1}^r \left(\frac{y_j}{2}\right)^2}. \quad (31)$$

2.2.3 Методы интервальной оценки

Кроме описанных выше способов, далее сравниваются еще два, которые автор применял для предварительных оценок. Эти способы основаны так же на полном примесном составе с учетом пределов обнаружения.

Первый основан на предположении, что искомая величина лежит в диапазоне, который формируют результаты измерений массовых долей примесей и оценки пределов обнаружения. Условно верхнюю границу этого интервала можно вычислить по формуле

$$h = 100 - \sum_{i=1}^n x_i + 2 \cdot u(x_i), \quad (32)$$

а нижнюю по формуле

$$l = 100 - \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{j=1}^r y_j - 2 \cdot u(x_i). \quad (33)$$

Тогда МДОК и ее стандартная неопределенность могут быть вычислены по формулам:

$$w = \frac{h + l}{2}, \quad (34)$$

$$u = \frac{h - l}{2}. \quad (35)$$

Второй способ похож на первый, однако для наглядности оценка МДОК берется без учета пределов обнаружения для того, чтобы их можно было уточнять в следующих исследованиях, а неопределенность оценивается с неравномерными границами. Расчеты проведены по следующим формулам

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n x_i, \quad (36)$$

$$U = \frac{+2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2}}{-2 \cdot (\sum y_j + \sqrt{\sum u_{xi}^2})}. \quad (37)$$

2.3 Сравнение количественных показателей

Для наглядного сравнения различных алгоритмов произведены количественные оценки получаемых метрологических характеристик исследуемых эталонов сравнения.

На рисунке 9 графически представлены результаты расчетов в соответствии с алгоритмами по пп. 2.2.1-2.2.3 для эталона сравнения ванадия высокой чистоты. При этом использованы результаты согласно таблице 3.

Таблица 3 – Данные для оценки характеристик ЭС ванадия высокой чистоты

Наименование характеристики	Значение, мг/кг	Расширенная неопределенность (k=2; P=0,95), мг/кг
Сумма массовых долей обнаруженных примесей	554,0	25,3
Половина суммы пределов обнаружения не обнаруженных примесей	69,1	18,5

На рисунке 10 показано то же для эталона сравнения меди высокой чистоты с исходными данными по таблице 4.

Таблица 4 – Данные для оценки характеристик ЭС меди высокой чистоты

Наименование характеристики	Значение, мг/кг	Расширенная неопределенность (k=2; P=0,95), мг/кг
Сумма массовых долей обнаруженных примесей	56,6	4,2
Половина суммы пределов обнаружения не обнаруженных примесей	12,3	2,6

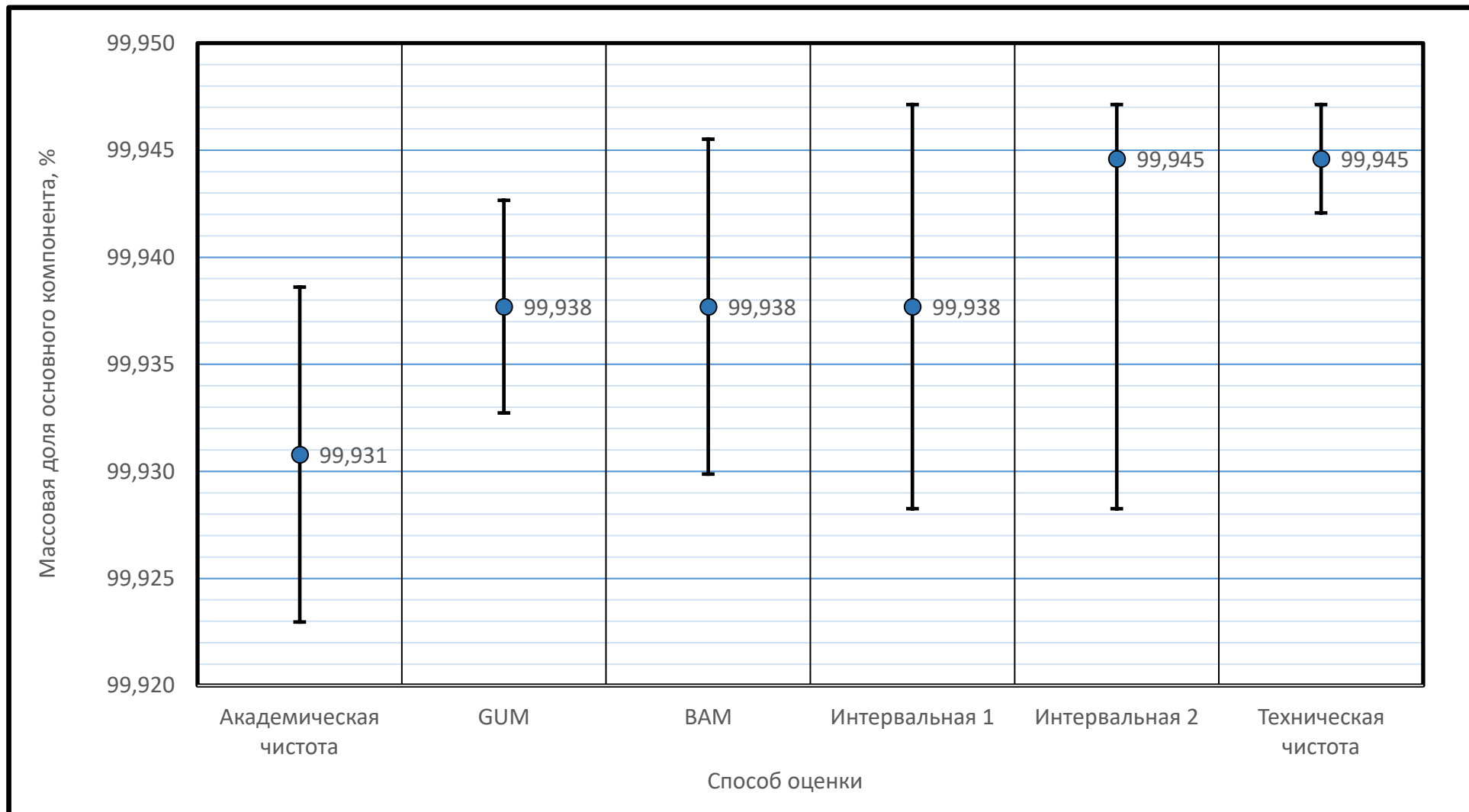


Рисунок 9 – Сравнение оценок характеристик ЭС ванадия высокой чистоты (k=2)

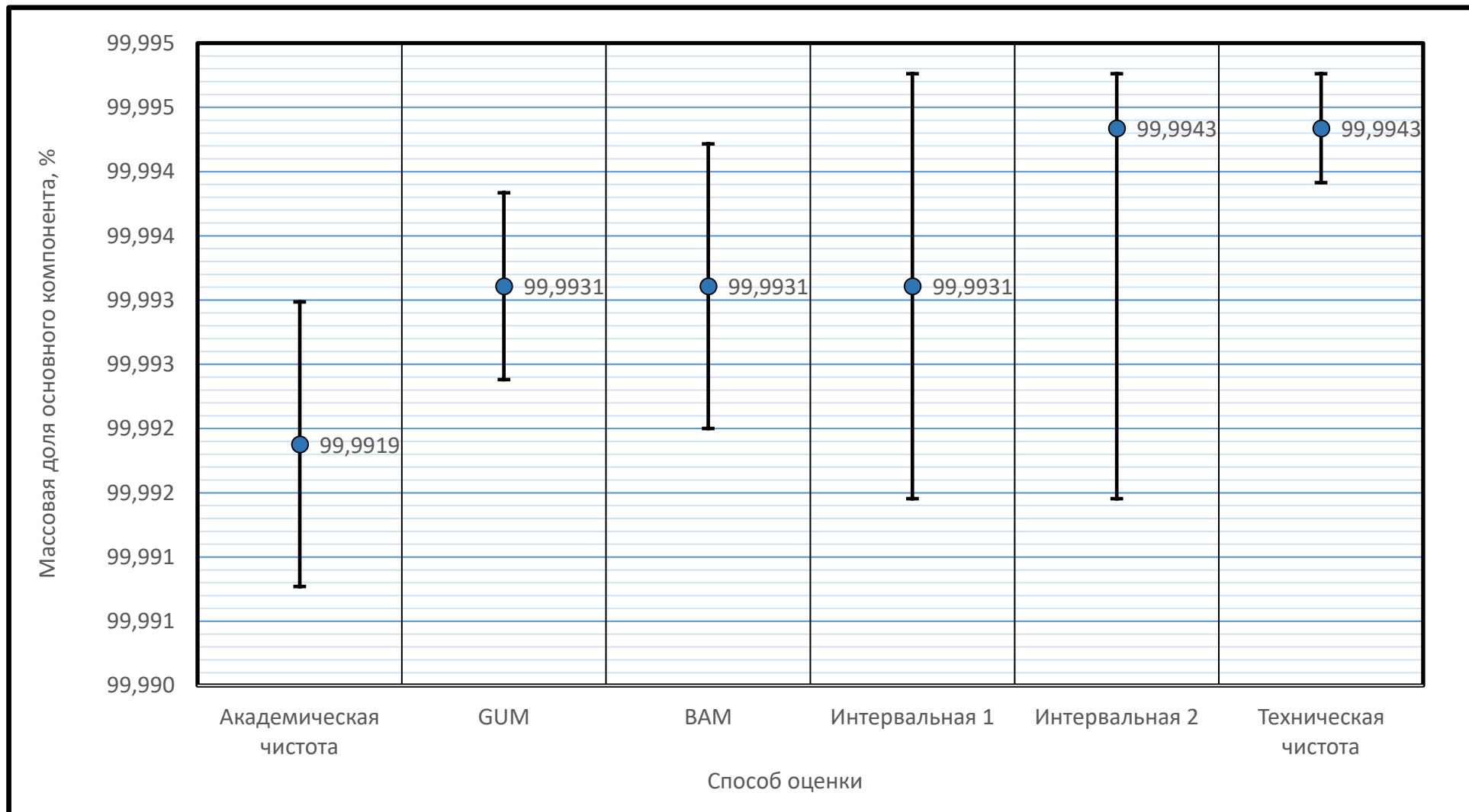


Рисунок 10 – Сравнение оценок характеристик ЭС меди высокой чистоты (k=2)

Анализ уравнений по пп. 2.2.1-2.2.3 и визуальное сравнение представленных графиков показывает, что алгоритм «Академическая чистота» дает наиболее низкое значение МДОК, в то время как алгоритм «Техническая чистота» - наиболее высокое. Этот факт связан с тем, что во втором случае не учитываются возможное содержание необнаруженных примесей, а в первом это учтено «с запасом». При этом для этих случаев нет подробного описания способов расчетов характеристик точности оценок массовой доли основного компонента.

Предложенные автором алгоритмы под условными обозначениями «интервальная 1» и «интервальная 2» построены на основании общих рассуждений о применении косвенного подхода к оценке МДОК по схеме 100 % минус сумма примесей. Эти алгоритмы также дают «оценку сверху» неопределенности МДОК, но не предназначены для применения при передаче единицы величины от эталона сравнения, т.к. не стандартизованы, что может нарушать принципы обеспечения единства измерений. Однако применение этих подходов может оказаться целесообразным в тех случаях, когда материал эталона сравнения исследован недостаточно полно или для наглядной демонстрации возможных смещений значения МДОК при уточнении ряда пределов обнаружения, например, при проведении дополнительных или периодических исследований материала эталона сравнения. Это особенно заметно графически для алгоритма «интервальная 2», где можно видеть (например, рисунок 10), что возможное смещение оценки МДОК в сторону увеличения возможно только в пределах ограниченном сверху величиной $2 \cdot \sqrt{\sum u_{xi}^2}$, а в сторону уменьшения уже более значимой величиной $2 \cdot (\sum y_j + \sqrt{\sum u_{xi}^2})$.

Алгоритмы оценок «GUM», «ВАМ» идентичны в плане расчета МДОК, но отличаются алгоритмами оценки характеристик точности. В первом случае алгоритмы строго соответствуют требованиям руководства по выражению неопределенности [77], во втором и в третьем эти требования не выполняются. Алгоритм «ВАМ» предполагает «оценку сверху» и пренебрегает предположением о равномерном распределении для величин в виде пределов обнаружения, как это показано в п. 2.1.3. При этом оценки МДОК по алгоритмам «GUM», «ВАМ» не могут иметь смещение относительно друг друга и в любом случае будут совместимы. Помимо отсутствия относительного смещения, приведенные результаты международных сличений [78] (подробнее в главе 5) показывают, что оценки по алгоритму «GUM» совместимы с оценками, полученными прямым способом с использованием первичного (абсолютного) метода (на рисунке 11: UNIM1 – результат измерений массовой доли меди в чистой меди методом кулонометрии при контролируемом потенциале; UNIM2 - результат измерений массовой доли меди в чистой меди по схеме 100 % минус сумма примесей).

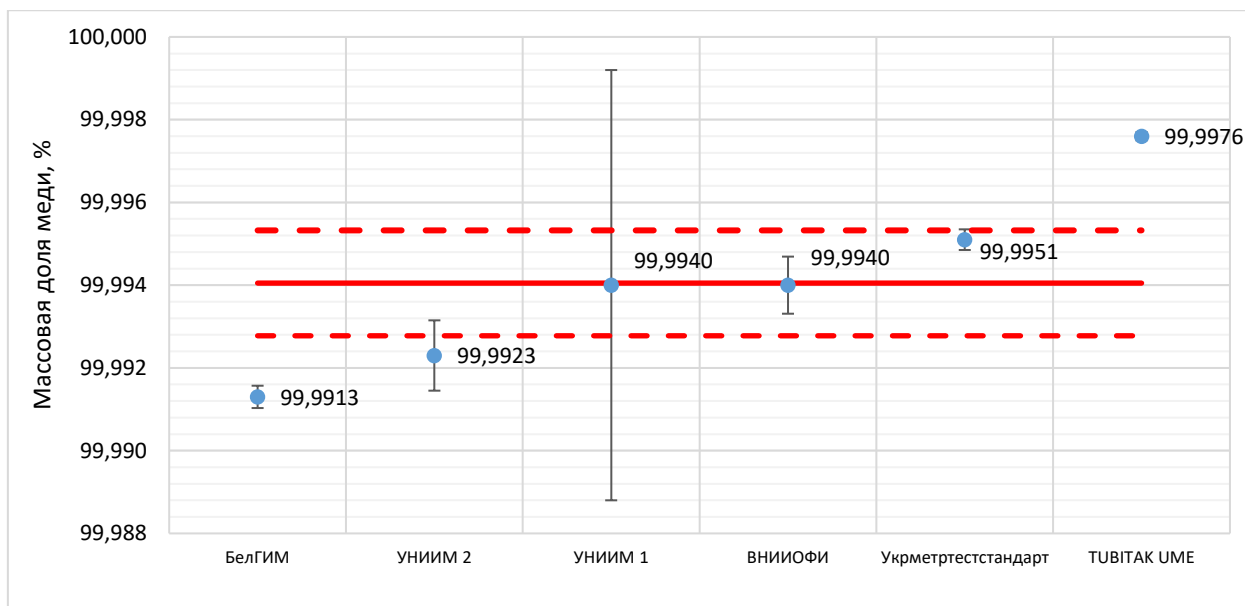


Рисунок 11 – Результаты сличений КОOMET 645/RU/14 ($k=1$) [78]

При всем различии всех описанных подходов в реальных примерах они дают совместимые результаты в пределах своих точностных характеристик, если применены к материалу чистотой менее 99,999 %, и практически идентичные результаты, если применены к материалу чистотой менее 99,8 %, что можно продемонстрировать графически если продолжить мысленный эксперимент предложенный в [12, сс. 62-63], смоделировав граничные условия в соответствии с таблицами 5 и 6.

Таблица 5 – Модельные данные для МДОК ~99,999 %

Наименование характеристики	Значение, мг/кг	Расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$), мг/кг
Сумма массовых долей обнаруженных примесей	0,10	0,02
Половина суммы пределов обнаружения не обнаруженных примесей	0,58	0,14

Таблица 6 – Модельные данные для МДОК ~99,8 %

Наименование характеристики	Значение, мг/кг	Расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$), мг/кг
Сумма массовых долей обнаруженных примесей	1949,3	389,9
Половина суммы пределов обнаружения не обнаруженных примесей	25,3	11,2

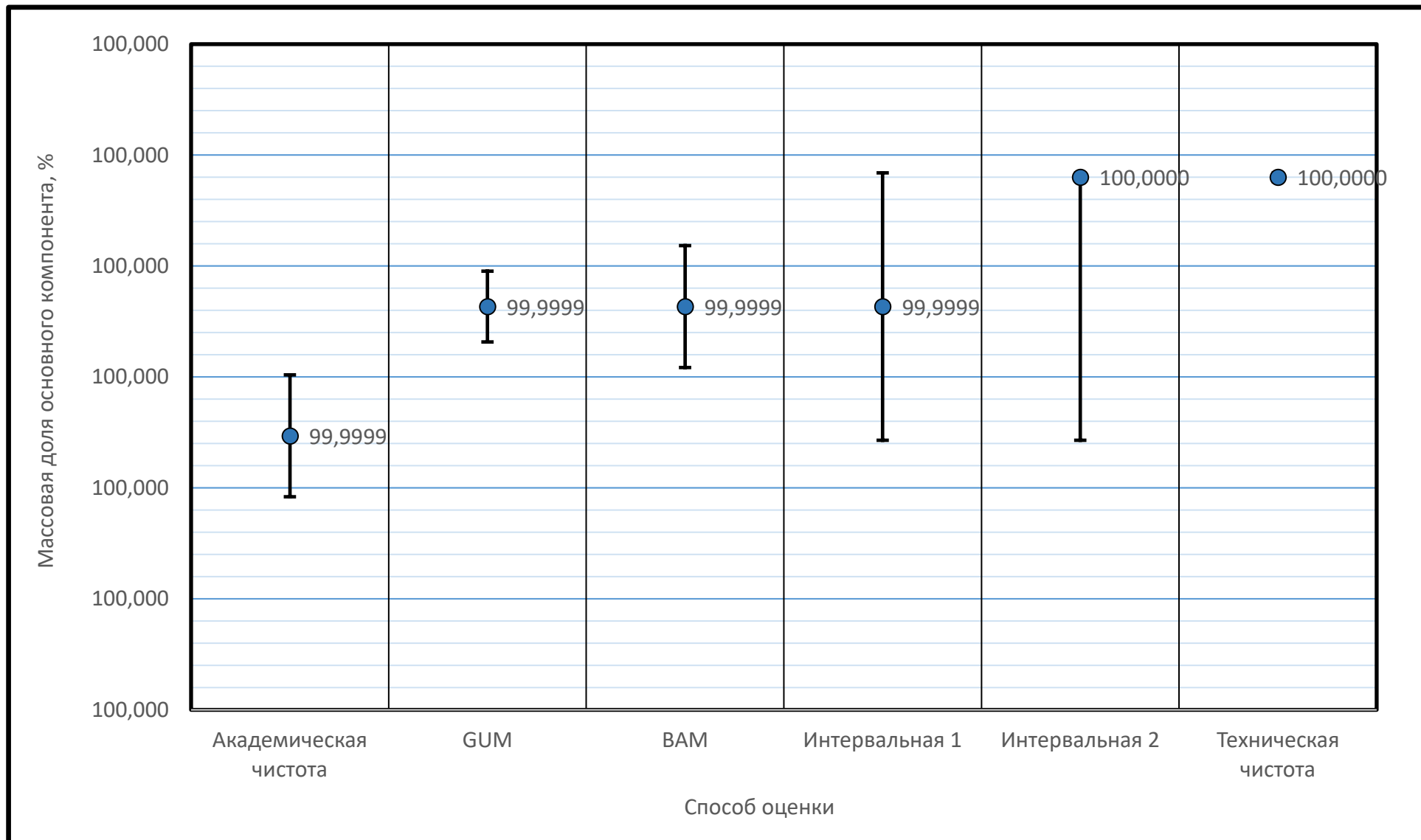


Рисунок 12 – Сравнение оценок характеристик ЭС с смоделированной МДОК 99,999 % (k=2)

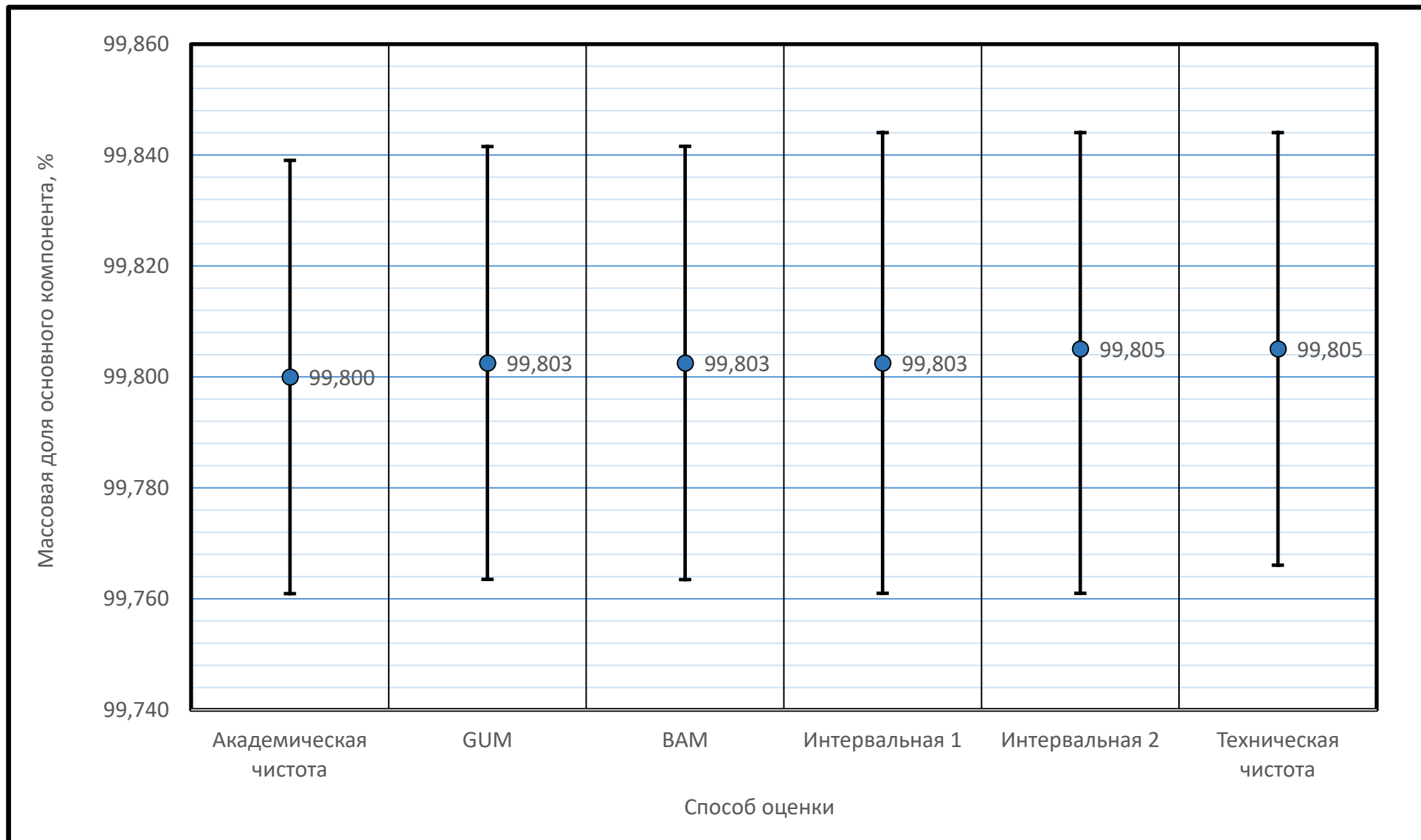


Рисунок 13 – Сравнение оценок характеристик ЭС с смоделированной МДОК 99,8 % (k=2)

На рисунке 12 представлены смоделированные данные, где видно, что полученные значения по алгоритму «Академическая чистота» не согласуются с оценками по «GUM» и «ВАМ», а оценка по алгоритму «Техническая чистота» является крайне сомнительной, что подтверждает неполноту модели. На рисунке 13 показано, что при МДОК менее 99,8 % оценки этой величины становятся практически идентичными, основной вклад в неопределенность измерений вносит источник, связанный с массовой долей обнаруженных примесей.

Принимая во внимание неполноту модели «Техническая чистота», избыточность модели «Академическая чистота» и отсутствие смещения относительно результатов, полученных с применением прямых методов, для целей настоящей работы, можно рассматривать алгоритм «GUM» как наиболее подходящий.

Для валидации выбранного алгоритма на примере результатов измерений примесного состава медной катанки в сличениях КООМЕТ 645/RU/14 проведено оценка МДОК методом Монте-Карло. Смоделировано 10^6 значений для каждой обнаруженной примеси с нормальным распределением со стандартным отклонением, равным суммарной стандартной неопределенности массовой доли конкретной примеси и для каждого предела обнаружения с равномерным распределением в границах от 0 до предела обнаружения (рисунок 14).

$$\begin{aligned}
 n &:= 1000000 \\
 x &:= \begin{bmatrix} 6.7 \cdot 10^{-5} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad sx := \frac{\begin{bmatrix} 1.9 \cdot 10^{-5} \\ \vdots \end{bmatrix}}{2} \quad y := \begin{bmatrix} 7.458 \cdot 10^{-4} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad sy := \sqrt{\frac{y^2}{12}} \\
 w &:= 100 - \sum x - \sum \frac{y}{2} = 99.9931 \quad Uw := 2 \cdot \sqrt{\sum sx^2 + \sum sy^2} = 0.000727 \\
 I &:= \text{rows}(x) - 1 \quad J := \text{rows}(y) - 1 \\
 i &:= 0..I \quad j := 0..J \\
 xm_i &:= \text{rnorm}\left(n, x_i, sx_i\right) \quad ym_j := \text{rnorm}\left(n, \frac{y_j}{2}, sy_j\right) \\
 \text{Stdev}\left(\sum_{i=0}^I xm_i\right) &= 0.000212 \quad \text{Stdev}\left(\sum_{j=0}^J ym_j\right) = 0.000295 \\
 w &:= 100 - \sum_{i=0}^I xm_i - \sum_{j=0}^J ym_j \quad 2 \cdot \text{Stdev}(w) = 0.000727 \\
 W &:= \text{sort}(w) \quad k := \frac{W_{n-n \cdot 0.025-1} - W_{n-n \cdot 0.975-1}}{2 \cdot \text{Stdev}(w)} = 1.96 \\
 \mu w &:= \text{mean}(w) = 99.9931 \\
 Uw &:= \text{Stdev}(w) \cdot k = 0.0007 \quad H_X := \text{histogram}\left(\frac{n}{1000}, w\right) \\
 Norm &:= \text{dnorm}(H_X^{(0)}, \text{mean}(w), \text{Stdev}(w)) \quad c := \frac{\max(H_X^{(1)})}{\max(Norm)}
 \end{aligned}$$

Рисунок 14 – Программа моделирования МДОК в медной катанке в сличениях КООМЕТ 645/RU/14 в среде Mathcad

Полученные результаты согласуются с выбранным алгоритмом, а распределение выходной величины (рисунок 15) близко к нормальному с коэффициентом охвата $k=1,96$ при $P=0,95$, что и следовало ожидать, исходя из положений центральной предельной теоремы.

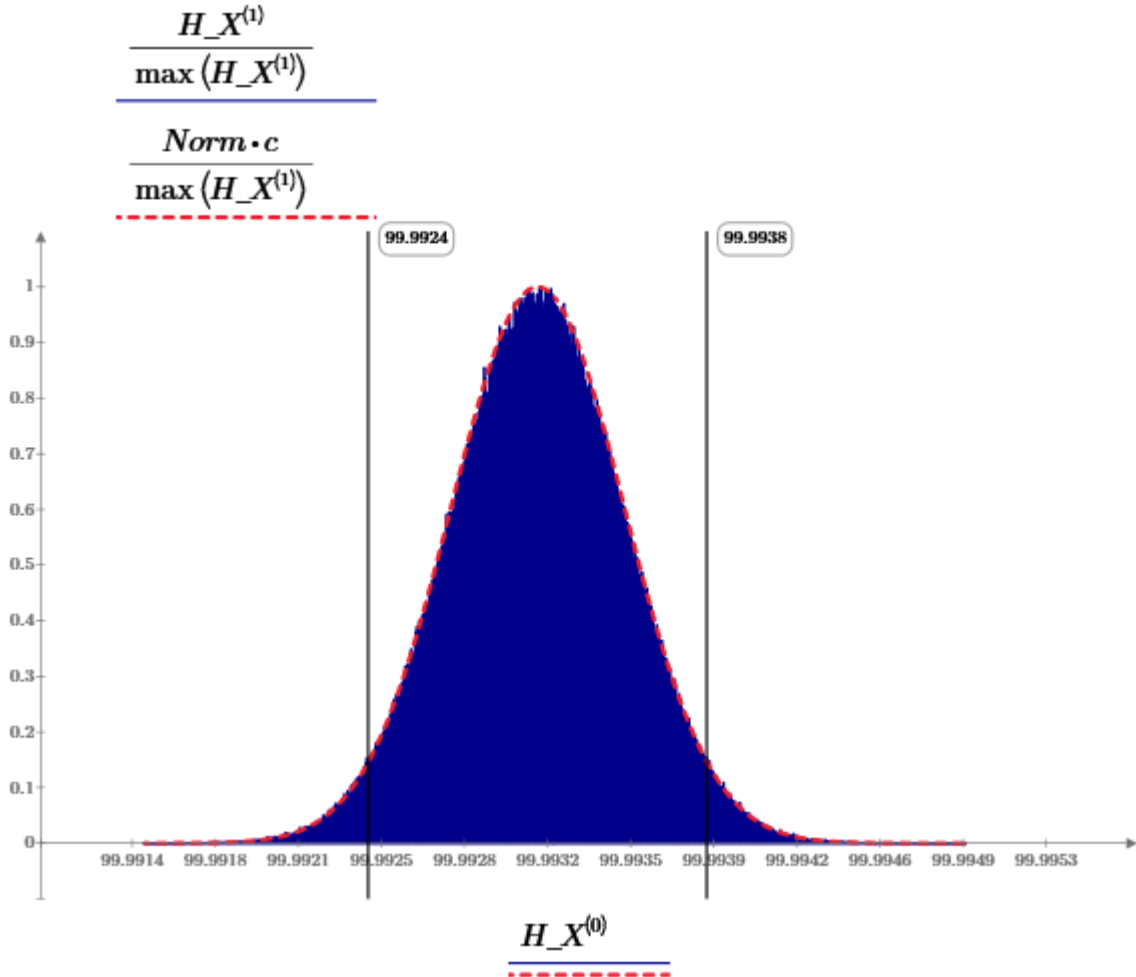


Рисунок 15 – Распределение выходной величины при моделировании МДОК в медной катанке в сличениях КООМЕТ 645/RU/14 (по оси x – МДОК, %; по оси y – плотность вероятности (синяя гистограмма); красный пунктир – нормальное распределение; вертикальные отсечки – граничные значения при $P=0,95$)

Выводы по главе 2

Проведен сравнительный анализ шести алгоритмов обработки измерительной информации для оценки массовой доли основного компонента по схеме 100 % минус сумма примесей следующими способами:

1. «оценка технической чистоты» - оценка чистоты вещества на основе косвенного способа по неполному или целевому примесному составу;

2. «оценка академической чистоты» - оценка чистоты вещества на основе косвенного способа по полному примесному составу с учетом пределов обнаружения;

3. «ВАМ» - оценка чистоты вещества на основе косвенного способа по полному примесному составу с учетом пределов обнаружения, предложенная в работах Федерального института материаловедения и испытаний, Германия;

4. «GUM» - оценка чистоты вещества на основе косвенного способа по полному примесному составу с учетом пределов обнаружения, основанная на подходе Руководства по выражению неопределенности измерений в предположении равномерного распределения величин в виде пределов обнаружения;

5. «методы интервальной оценки» - построены на основании общих рассуждений о применении косвенного подхода к оценке МДОК по схеме 100 % минус сумма примесей;

6. «метод академика Девярых» - предполагает, что распределение содержания примесей в чистых веществах должно быть близким к логнормальному. При некоторых известных содержаниях обнаруженных примесей и априорных данных о пределах обнаружения возможно экстраполировать кривую этого распределения, площадь под которой будет равна суммарному содержанию примесей.

В результате проведенного анализа выявлены принципиальные ограничения подходов, связанных с оценкой чистоты по неполному примесному составу путем моделирования оценок примесного состава в граничных условиях. Вместе с этим продемонстрировано, что различные способы оценки чистоты в реальных примерах дают совместимые результаты в пределах своих точностных характеристик, если применены к материалу чистотой менее 99,999 %, и практически идентичные результаты, если применены к материалу чистотой менее 99,8 %.

Выявлены отдельные недостатки алгоритмов «Академическая чистота» и «Техническая чистота» и описаны граничные условия применения алгоритмов, предложенных автором.

Показано, что метод «GUM», в котором для оценки чистоты предполагается определение 91 примеси, обеспечивает несмещенную (если сумма обнаруженных примесей >>

суммы пределов обнаружения для необнаруженных примесей) оценку массовой доли основного компонента и адекватную оценку неопределенности, связанной с измерениями необнаруженных примесей, что подтверждается высокоточными результатами прямых первичных и относительно первичных методов.

3 Разработка эталонов сравнения в виде чистых металлов

3.1 Определение основных требований к эталонам сравнения

На основании анализа алгоритмов оценки чистоты косвенными способами, проведенного в главе 2, результатов сличений [18,23], дорожной карты по оценке чистоты [21], публикаций [28,45,24] и предполагаемого назначения эталонов сравнения разработан документ МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах» [13], в котором сформулированы принципы исследований эталонов сравнения, исходя из целевой неопределенности:

а) **прямым способом** – путем непосредственного воспроизведения:

- при воспроизведении единицы величины с расширенной неопределенностью $U \geq 0,050 \%$ могут использоваться:

– титриметрия (должны быть учтены мешающие примеси других металлов при их содержании свыше $5 \cdot 10^{-4} \%$, которые также оттитровываются ввиду неселективности титранта);

– гравиметрия (должны быть учтены эффекты соосаждения: адсорбция, окклюзия, изоморфизм);

- при воспроизведении единицы с расширенной неопределенностью $0,010 \% \leq U \leq 0,050 \%$ могут использоваться кулонометрическое титрование, кулонометрия при контролируемом потенциале;

б) **косвенным способом** - путем воспроизведения единицы массовой доли примесей и последующего вычисления содержания основного компонента с расширенной неопределенностью $0,0010 \% \leq U \leq 0,010 \%$ могут использоваться масс-спектрометрия; атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия, спектрофотометрия, методы плавления для определения газообразующих элементов, нейтронно-активационный анализ, ионная хроматография, ион-селективный анализ и др.

На рисунке 16 представлена схема выбора подходов для оценки чистоты в зависимости от целевой неопределенности МДОК.

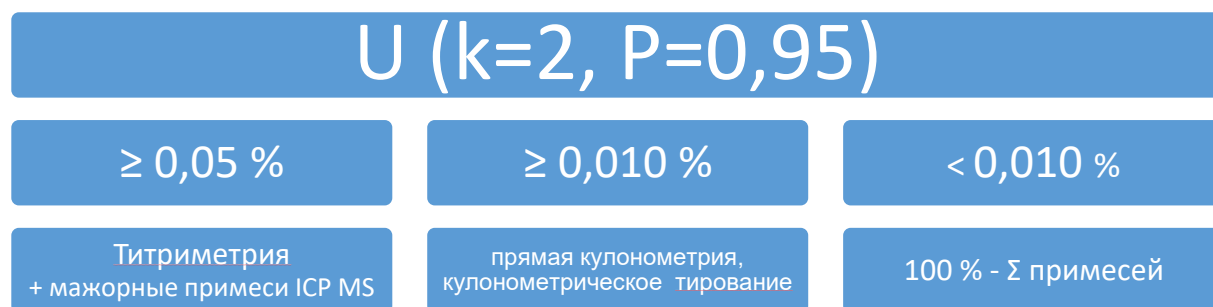


Рисунок 16 – Выбор методов определения МДОК по МИ 3560-2016

В документе так же приведены основные критерии выбора и подготовки чистых веществ, которые изложены ниже.

3.1.1 Критерии выбора и оценка пригодности чистых металлов для использования в различных метрологических работах

Для проведения исследований можно рассматривать выбор чистых веществ из следующих классов:

- ЧВ в виде металлов высокой чистоты, которые используются в атомной, аэрокосмической промышленности и для микроэлектроники [79];
- чистые соли металлов, которые используются в фармацевтике или химической промышленности;
- ЧВ в виде монокристаллов металлов, используемые в наноиндустрии и при разработке новых высокотехнологичных материалов [80].

Применение ЧВ не ограничивается описанными направлениями, но при этом в этих областях достоверное знание чистоты применяемых веществ является очень важным параметром, т.к. неконтролируемые примеси могут оказать негативное влияние на технологические процессы или привести к отрицательным результатам, например, при разработке материалов с заданными свойствами.

Учитывая выше сказанное необходимо дополнительно установить требования к ЧВ, которые планируется применять в качестве эталонов сравнения. Так как практически все методы определения примесного состава требуют перевода пробы в раствор прежде всего нужно выбирать материалы, которые растворяются без затруднений и без образования остатка. Кроме этого, материал для создания ЭС или СО должен быть не только однородным и стабильным, но и должен подходить для применения в конкретных задачах по отношению к той форме, в которой этот материал находится.

Рассмотрим обобщенные показатели, которыми может характеризоваться ЧВ (таблица 7).

Таблица 7 – Характеристики ЧВ

Наименование характеристики	Рассматриваемые состояния
Дисперсное состояние	порошок кристаллы монолит
Номинальная чистота	<99,9 % 99,9-99,99 % >99,99 %

Наименование характеристики	Рассматриваемые состояния
Вид чистого вещества	соединения элементов (соли, сплавы) чистые элементы
Фазовый состав (для солей и соединений)	стехиометричен не стехиометричен

По дисперсному состоянию порошок – менее всего подходит для поставленных задач, т.к. имеет большее соотношение площади поверхности к объему материала, и, следовательно может накапливать на поверхности большее количество примесей из окружающей среды [3]. Эти примеси не характеризуют состав самого материала, но могут в значительной степени повлиять на результат определения массовой доли основного компонента косвенным способом. Очевидно, что на поверхности материала могут содержаться примеси в виде:

- оксидного слоя;
- сорбированных газов;
- сорбированных химически или механически микровключений.

Для монолитных материалов или кристаллов примеси на поверхностном слое можно удалить, тем самым исключив их негативное влияние при использовании ЧВ для разработки ЭС или СО. Однако на практике возможно проведение отдельных экспериментов для оценки примесного состава поверхности материала, что позволяет разделить состав поверхности и состав в объеме материала. Такой подход возможен, но является дополнительным источником неопределенности и значительно усложняет задачу оценки чистоты.

В настоящей работе выбраны компактные монолитные материалы с поверхности которых физически удалено не менее 10 % в два этапа:

- нарезка и абразивная обработка (применяется для материалов в виде крупных кусков);
- химическая обработка.

Главным недостатком абразивной обработки является внесение материала абразива в материал обрабатываемого вещества, но этот этап необходим в том случае, когда поверхность сильно загрязнена и/или материал представляет собой крупные объекты, которые для последующих операций имеют слишком большую массу.

Химическая обработка заключается в травлении материала с помощью чистых кислот [81]. Обработка поверхности слабо или незначительно загрязненного материала может быть ограничена только химической обработкой.

Помимо того, что монолитные материалы достаточно просто подготовить для оценки чистоты, неоспоримым преимуществом их применения являются не высокие требования к хранению.

Однако существует ряд элементов, которые затруднительно или даже опасно хранить в чистом виде (например, щелочные металлы и т.п.). В этом случае необходим некоторый компромисс в зависимости от поставленных целей при использовании, например, солей этих металлов в порошкообразной форме. Однако, рассматривая необходимость оценки чистоты, необходимо принимать во внимание стехиометрическое соотношение элементов в этих веществах. Например, общую чистоту солей металлов на практике часто определяют титриметрическими методами, т.е. с помощью титранта известного состава оттитровывают анион или катион и по его количеству рассчитывают общую чистоту материала по стехиометрическому соотношению [81]. В случае с титрованием аниона необходимо учитывать наличие в соединении различных катионов, образующих соединение с этим анионом, а в общем при таком подходе обязателен строгий стехиометрический состав вещества для адекватного выполнения расчетной процедуры [82].

В первом приближении выбор ЧВ по его номинальной чистоте связан с конкретными задачами. Так, максимальной точности оценки чистоты можно достичь, применяя косвенный подход (100% - сумма примесей) при массовой доле основного вещества не менее 99,97 % [12]. Поэтому в зависимости от задачи возможности применения конкретного метода и целевого значения неопределенности оценки чистоты возможны различные варианты. Общим для любого подхода остается минимальная граница номинальной чистоты материала – 99,7 %, т.к. менее чистые вещества могут содержать макропримеси, снижающие точность как прямых, так и косвенных методов. Например, примеси газов и газообразующих элементов (кислород, водород, сера, углерод, азот) могут негативно сказываться на точности оценки чистоты веществ по схеме 100 % минус сумма примесей, т.к. измерения массовой доли этих элементов, например, методами горячей экстракции (восстановительное плавление) имеют относительно невысокую точность сами по себе, к тому же часто эти элементы распределены по объему материала неравномерно, что негативно сказывается на характеристиках точности определения МДОК, т.к. повышает оценку стандартной неопределенности от неоднородности.

3.1.2 Сведения о стабильности чистых веществ

Элементарные вещества, получаемые в промышленности, являются нестабильными в реальных условиях. С течением времени они необратимо превращаются в более устойчивые соединения, реагируя с компонентами воздуха (кислород и водяной пар) при комнатных температурах. Азот обычно действует как разбавитель, поскольку устойчивость нитридов металлов (магния, алюминия) ниже устойчивости соответствующих оксидов [83].

При обычных температурах большинство металлов покрыты оксидной плёнкой толщиной от 3 до 10 нм. Такая плёнка образуется очень быстро (в течение нескольких минут) при контакте с атмосферным воздухом, но дальнейший её рост обычно незначителен. При более высоких температурах окисление может идти дальше вглубь, поскольку реагирующие частицы могут проникать через плёнку оксида. Такие оксиды называют защитными, поскольку скорость окисления уменьшается с ростом толщины плёнки. При этом поверхность металла можно представить в виде электрохимической ячейки, где на границе металл/оксид происходит реакция окисления атомов металла, а на границе воздух/оксид – процесс восстановления молекул кислорода. Перенос ионов и электронов осуществляется путём диффузии через дефекты в кристаллической структуре оксида. Таким образом, структура образующегося оксида влияет на скорость коррозии. Например, оксиды хрома и алюминия содержат небольшое число дефектов, поэтому они весьма устойчивы даже при высоких температурах. Если разница в относительных объёмах металла и его оксида велика (магний, уран), то защитный слой не образуется из-за его плохой адгезии к металлу.

Предложено несколько подходов к описанию процессов окисления металлов на воздухе.

Теория Кабрера-Мотта [84] описывает окисление металлов, на поверхности которых образуются тонкие защитные плёнки. Толщина этих плёнок составляет от 3 до 10 нм, а зависимость её от времени описывается логарифмической, обратной логарифмической или кубической функцией, в зависимости от природы металла. Теоретические исследования этих процессов сложны из-за низкой скорости роста плёнки и малой её толщины. Основные положения теории:

- 1) Атомы кислорода сорбируются на поверхности раздела воздух/оксид.
- 2) Плёнка настолько тонкая, что электроны металла проходят сквозь неё вследствие термоионной эмиссии или из-за квантово-механических эффектов туннелирования.
- 3) Атомы кислорода захватывают эти электроны, образуя анионы.

Таким образом, в плёнке возникает очень сильное электрическое поле (около 10^6 В/см), которое способствует миграции атомов металла через оксид. Рост плёнки ограничивается малым пробегом электронов.

Теория Вагнера [83] описывает процессы окисления в тех случаях, когда образуются сравнительно толстые плёнки оксидов, толщина которых достаточна для того, чтобы на обеих их сторонах установились химические равновесия. Согласно этой теории, скорость роста оксидной плёнки определяется скоростью диффузии реагирующих частиц через слой оксида по дефектам его кристаллической решётки. При этом предполагается, что

оксид является устойчивой изотропной фазой одинаковой толщины, а другие пути диффузии не вносят значительного вклада в массоперенос.

Механизм окисления металлов на воздухе определяется природой металла, т.е. его дефектной структурой.

Например, окисление цинка – металла, образующего оксиды с дефектом внедрения катионов – можно описать следующим образом. На границе раздела оксид/атмосфера протекают следующие процессы:

- Адсорбция атома кислорода из атмосферы,
 - Ионизация его с образованием аниона,
 - Координация с междоузельным катионом металла.
- Химически эти процессы можно выразить уравнением



Если принять величину активности ZnO за 1, то константа этого равновесия выражается уравнением

$$K = \frac{1}{p_{O_2}^{1/2} \cdot n_{Zn^{2+}} \cdot n_e^2} \quad (39)$$

где p_{O_2} – давление кислорода в атмосфере, $n_{Zn^{2+}}$;

n_e – число междоузельных катионов и электронов, соответственно.

На поверхности раздела металл/оксид атомы металла проникают в зону оксида в виде катионов и электронов



Окисление происходит, если парциальное давление кислорода в атмосфере больше, чем давление диссоциации ZnO. При этом наблюдается градиент концентрации междоузельных катионов в зоне оксида: концентрация дефектов вблизи границы раздела металл/оксид больше, чем на границе оксид/атмосфера.

При окислении металлов, образующих оксиды с катионными вакансиями, механизм реакций определяется способностью оксида принимать катионные вакансии. Катион металла переносится из подрешётки оксида, увеличивая количество вакансий, а электроны для восстановления кислорода берутся с оболочек иона металла, образуя электронные дырки. Процесс окисления также идёт при условии $p_{O_2} > p_0$. При этом также наблюдается градиент концентраций вакансий, но его направление противоположно: катионные вакансии возникают на границе оксид/атмосфера и исчезают на границе металл/оксид.

Для металлов, образующих оксиды с анионными вакансиями, Первая стадия заключается в переходе атома металла из металла в оксид, его ионизации и координации с анионом кислорода. Этот анион уходит из подрешётки оксида, создавая анионную вакансию, а избыточные электроны попадают в зону проводимости оксида. Атомы кислорода адсорбируются на поверхности, принимают эти избыточные электроны и заполняют анионные вакансии. Концентрация дефектов в данном случае уменьшается в направлении от металла до поверхности.

Скорость реакции окисления в теории Вагнера пропорциональна скорости диффузии частиц, которая обратно пропорциональна толщине слоя оксида. Таким образом, толщина слоя оксида увеличивается со временем по параболическому закону

$$x = 2kt^{1/2}. \quad (41)$$

Зависимость скорости реакции от температуры определяется температурной зависимостью коэффициента диффузии и, в общем случае, выражается уравнением

$$\lg k = \frac{-A}{T} + B, \quad (42)$$

где A и B – константы.

Установлено, что скорость реакции окисления многих чистых металлов (в том числе, железа, меди и цинка) кислородом воздуха при комнатной температуре настолько мала, что образцы могут считаться стабильными в течение десятков лет.

Следует отметить, что наличие примесей в структуре металла может сильно повлиять на скорость его окисления. В зависимости от природы дефектов в оксиде и природы примеси возможно как увеличение, так и уменьшение скорости реакции на несколько порядков.

В целом изменение состава металла при хранении происходит в большей степени на поверхности образца и связано с его взаимодействием с компонентами атмосферы (кислородом, водой, углеродсодержащими веществами). Также следует учитывать возможность изменения состава металла при отборе пробы для анализа: загрязнение поверхности элементами, присутствующими в посуде, инструментах; органическими веществами кожи или смазки; потеря легколетучих или газообразных веществ, находящихся вблизи поверхности. Для того, чтобы уменьшить влияние факторов окружающей среды и процесса пробоотбора на гомогенность образца, рекомендуют принимать следующие меры [85]:

- 1) Изготавливать или приобретать образцы с возможно меньшей площадью поверхности: в виде брусков, таблеток; реже – в форме стружки или чешуек.
- 2) Хранить образцы в плотно закрытой таре (банки из полиэтилена или стекла).

3) Перед использованием поверхность образцов очищать от оксидного слоя с помощью механических или химических средств. К механическим средствам можно отнести обработку наждачной бумагой, обработку на токарном станке и т.д. К наиболее распространенным химическим средствам обработки поверхности металлов относится выдерживание в разбавленном растворе азотной (или серной) кислоты, при котором растворяется и удаляется оксидный слой, с последующим ополаскиванием дистиллированной или деионизованной водой. Для более щадящей очистки, в тех случаях, когда потеря металла из-за возможного его растворения в кислоте нежелательна, рекомендуют обработку раствором пероксида водорода или смесью $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$ (для удаления примесей кремния) в сочетании с ультразвуковой обработкой [85]. Также удаление оксидного слоя достигается выдерживанием образца в токе сухого водорода. Для избавления от углеродсодержащих примесей, которые особенно хорошо сорбируются из атмосферы на поверхности высокочистого железа, образцы обрабатывают органическими растворителями (этанол, ацетон), затем дистиллированной водой в ультразвуковой ванне, затем нагревают при (420–450) °С в течение (5–10) минут [86,87].

4) Пробу для анализа отбирать не с поверхности, а по возможности из центра образца. Не рекомендуется использовать для анализа поверхности, на которых есть трещины и другие дефекты, поскольку такие места способствуют более быстрому и глубокому окислению металла.

3.2 Оценка однородности чистого вещества по примесному составу

Стандартный способ оценки неопределенности, связанной с однородностью материала, применительно к стандартным образцам состава веществ и материалов описан в руководстве ISO Guide 35:2017 [88] и представляет собой сравнительный анализ дисперсий результатов измерений внутри пробы и между проб. Применительно к прямым методам определения МДОК указанный подход может быть реализован посредством многократных измерений в нескольких растворах различных навесок одной пробы. В этом случае обработка измерительной информации проводится методом однофакторного дисперсионного анализа.

Для оценки неоднородности и аттестованного значения массовая доля каждой обнаруженной примеси проведены от 4 до 10 параллельных измерений ($V=v$; $v=4\dots 10$) в 3-15 пробах разной массы ($T=t$; $t=3\dots 15$), отобранных от материала эталона сравнения. Каждая проба подвергалась подготовке по п. 3.1 для удаления поверхностного слоя.

Измерения содержания примеси проводили в условиях внутрилабораторной прецизионности и рассчитывали следующие параметры:

– среднеарифметическое значение всех результатов по формуле

$$x_i = \sum_{t=1}^T \sum_{v=1}^V x_{itv}, \quad (43)$$

где x_{itv} – v -й результат измерений массовой доля i -й примеси в t -ой пробе,

– средние результаты для каждой пробы по формуле

$$x_{it} = \sum_{v=1}^V x_{itv}, \quad (44)$$

– сумму квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы по формуле

$$SS_{e_i} = \sum_{t=1}^T \sum_{v=1}^V (x_{itv} - x_{it})^2, \quad (45)$$

– сумму квадратов отклонений средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов по формуле

$$SS_{h_i} = V \cdot \sum_{t=1}^T (x_{it} - x_i)^2, \quad (46)$$

– средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы по формуле

$$\overline{SS}_{e_i} = \frac{SS_{e_i}}{V \cdot (T - 1)}, \quad (47)$$

– средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений между пробами по формуле

$$\overline{SS}_{h_i} = \frac{SS_{h_i}}{(V - 1)}, \quad (48)$$

– стандартное отклонение неоднородности по сумме квадратов отклонений от средних значений для каждой пробы по формуле

$$S_{e_i} = \sqrt{\frac{\overline{SS}_{e_i}}{T}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{V \cdot (T - 1)}}, \quad (49)$$

– при $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) \geq 0; \forall Vt^5 = const$ стандартное отклонение неоднородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего среднего по формуле

$$S_{h_i} = \sqrt{\frac{\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}}{V}}, \quad (50)$$

– при $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) \geq 0; \forall Vt \neq const$ стандартное отклонение неоднородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего среднего по формуле

$$S_{h_i} = \sqrt{\frac{(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i})}{\left[\sum_{t=1}^T V_t - \frac{\sum_{t=1}^T V_t^2}{\left(\sum_{t=1}^T V_t \cdot [T - 1] \right)} \right]}}, \quad (51)$$

– при $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) < 0$ стандартное отклонение неоднородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего принимается равным 0

$$S_{h_i} = 0. \quad (52)$$

Оценка стандартной неопределенности от неоднородности проведена по формуле

$$u_h = \left(\sum_{i=1}^n x_i / \sum_{i=1}^d x_i \right) \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^d \max(S_{e_i}; S_{h_i})^2}, \quad (53)$$

где d – количество обнаруженных примесей, по которым произведен расчет неоднородности ($i = 1 \dots d$).

При $d=n$ стандартная неопределённость от неоднородности оценивается по полному примесному составу исходя из максимума между стандартным отклонением результатов измерений между пробами и стандартным отклонением результатов параллельных измерений массовой доли компонента в пробе. Такой подход дает «оценку сверху» в тех случаях, когда $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) < 0$, т.е. экспериментально выделить неоднородность материала на фоне случайного разброса результатов измерений невозможно.

При $(\overline{SS}_{h_i} - \overline{SS}_{e_i}) \gg 0$, стандартное отклонение неоднородности для конкретной примеси является значимым и может быть обосновано принято в качестве источника неопределенности.

Из формулы (29) видно, что модель измерений МДОК косвенным способом предполагает суммирование массовых долей обнаруженных примесей, стандартные неопределенности результатов измерений массовых долей этих примесей необходимо суммировать

⁵ Количество результатов измерений массовой доли примеси в каждой пробе.

квадратично для получения суммарной стандартной неопределённости выходной величины (МДОК) согласно [77]. Тогда стандартные неопределенности от неоднородности для обнаруженных примесей так же необходимо суммировать квадратично, а формулу (29) можно записать более развернуто

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{xi}^2 + \sum_{j=1}^r \left(\frac{y_j}{2 \cdot \sqrt{3}}\right)^2 + u_h^2}, \quad (54)$$

чтобы выделить стандартную неопределённость от неоднородности как отдельный источник.

Кроме этого, предложена модель оценки неоднородности МДОК при $d < n$, которая позволяет значительно сократить временные и материальный затраты при исследовании ЭС. Тогда после предварительной оценки примесного состава можно исключить проведение многократных измерений для оценки неоднородности по отдельным примесям если их суммарное содержание незначимо на фоне остальных обнаруженных примесей. Критерий значимости установлен эмпирически, исходя из общих соображений и экспериментальных данных.

Гипотеза заключалась в том, что есть минимальное достаточное количество примесей суммарная стандартная неопределенность от неоднородности, которых в относительном виде не будет меньше суммарной стандартной неопределенности, рассчитанной при $n=d$. Принимая во внимание устоявшееся «правило незначимости погрешностей» ($1 \div 3$), была проведена оценка u_h при $(\sum_{i=1}^n x_i / \sum_{i=1}^d x_i) \leq 1,5$, т.е. в расчетах были учтены примеси содержание которых составило как минимум $2/3$ от общего содержания примесей. Результаты расчетов для некоторых металлов представлены в таблице 8, где видно, что при выбранном соотношении гипотеза подтверждается.

Таблица 8 – Сравнение неопределенностей от неоднородности, полученных по всем обнаруженным примесям и по ограниченному числу примесей

Элемент	w, %	d=n		d<n	
		Сумма x_i , %	u_h , %	Сумма x_i , %	u_h , %
V	99,9377	0,0554	0,0016	0,0466	0,0017
Cr	99,9875	0,0040	0,0004	0,0026	0,0006
Mn	99,7686	0,2274	0,0208	0,1930	0,0234
Co	99,9823	0,0154	0,0013	0,0113	0,0017

Таким образом, исходя из критерия значимости вклада этого источника в общий бюджет неопределенности, который заключается в том, что оценку неоднородности необходимо проводить как минимум для тех обнаруженных примесей, сумма массовых долей которых превышает $2/3$ от общей суммы массовых долей всех обнаруженных примесей.

3.3 Результаты исследований эталонов сравнения

При осуществлении экспериментальных работ были задействованы следующие методы измерений:

- «НЕ» - горячая экстракция (GCHE) – группа методов, основанных на окислительном либо восстановительном плавлении образца с последующим хроматографическим разделением газовой фазы и детектированием на основе инфракрасного детектора или детектора по теплопроводности;
- «МС-ИСП» - масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

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

- 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 и его количество должно быть крайне мало.
- 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 [3].

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.

3.3.1 Эталон сравнения меди высокой чистоты

Материал ЭС – бескислородная медная катанка марки КМб М0016 по ГОСТ Р 53803-2010 производства Каменск-Уральского завода ОЦМ массой 1 кг. Исходный пруток диаметром 8 мм порезан на куски по ~10 мм.

В материале ЭС меди высокой чистоты определены значения массовых долей 91 примеси, что соответствует принципам оценки чистоты по полному примесному составу. При этом определена высокая однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 10 и на рисунке 17, где в виде периодической таблицы химических элементов для каждого элемента указаны данные о методе измерений и приведены результаты измерений

массовой доли выраженные в [млн⁻¹] или результаты определения предела обнаружения со знаком «<» или, если оценка массовой доли не производилась, обозначение - «NA». На рисунке 18 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Сведения о примесном составе ЭС Си высокой чистоты

Элемент	Метод	Результат измерения массовой доли, %	Расширенная неопределенность $U_{(k=2)}$, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2)}$, %
O	HE	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$5,11 \cdot 10^{-4}$	38,7
Ag	МС-ИСП	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	10,1
S	HE	$9,65 \cdot 10^{-4}$	$3,33 \cdot 10^{-4}$	34,5
C	HE	$7,90 \cdot 10^{-4}$	$2,96 \cdot 10^{-4}$	37,5
Fe	МС-ИСП	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$7,86 \cdot 10^{-5}$	10,7
N	HE	$6,77 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-4}$	41,8
Pb	МС-ИСП	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$	10,0
Se	МС-ИСП	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	25,3
Mg	МС-ИСП	$8,47 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-5}$	25,3
Sb	МС-ИСП	$8,13 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	20,0
H	HE	$7,67 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-5}$	49,9
As	МС-ИСП	$6,34 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	20,2
Zn	МС-ИСП	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	26,1
Al	МС-ИСП	$3,28 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	48,5
Te	МС-ИСП	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$	20,4
Bi	МС-ИСП	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	20,3
Mo	МС-ИСП	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	21,6

Таблица 10 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС меди высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, %											
	Ag	Fe	Pb	Se	Sb	As	Zn	Al	Te	Bi	Mo	сумма
1	0,00136	0,00104	0,00053	0,00012	0,00008	0,00007	0,00004	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	0,00331
2	0,00135	0,00064	0,00054	0,00013	0,00008	0,00006	0,00005	0,00011	0,00002	0,00001	0,00001	0,00300
3	0,00127	0,00073	0,00055	0,00043	0,00008	0,00006	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00321
4	0,00128	0,00066	0,00054	0,00029	0,00009	0,00006	0,00004	0,00001	0,00002	0,00001	0,00001	0,00300
5	0,00123	0,00064	0,00054	0,00015	0,00008	0,00005	0,00003	0,00001	0,00002	0,00001	0,00001	0,00278
6	0,00140	0,00110	0,00054	0,00012	0,00008	0,00007	0,00004	0,00002	0,00002	0,00001	0,00001	0,00340
7	0,00123	0,00076	0,00054	0,00011	0,00008	0,00006	0,00003	0,00003	0,00002	0,00001	0,00001	0,00287
8	0,00136	0,00070	0,00056	0,00017	0,00009	0,00007	0,00007	0,00003	0,00001	0,00001	0,00001	0,00306
9	0,00127	0,00068	0,00053	0,00021	0,00008	0,00006	0,00005	0,00001	0,00002	0,00001	0,00001	0,00292
10	0,00128	0,00067	0,00053	0,00014	0,00008	0,00007	0,00005	0,00003	0,00002	0,00001	-	0,00288
11	0,00122	0,00055	0,00054	0,00017	0,00008	0,00007	0,00005	0,00001	0,00002	0,00001	0,00001	0,00272
12	0,00127	0,00072	0,00053	0,00010	0,00008	0,00006	-	-	0,00002	0,00001	0,00001	0,00279
13	0,00128	0,00070	0,00054	-	0,00008	0,00006	-	-	0,00002	0,00001	0,00001	0,00271
14	0,00130	0,00066	0,00055	-	0,00008	0,00007	-	-	0,00002	0,00001	0,00001	0,00269
15	0,00136	0,00078	0,00054	-	0,00008	0,00006	-	-	0,00002	0,00001	0,00001	0,00285
Среднее, %	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$7,34 \cdot 10^{-4}$	$5,39 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$8,13 \cdot 10^{-5}$	$6,34 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$3,28 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$8,03 \cdot 10^{-6}$	0,00302
S_h	$5,44 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$9,57 \cdot 10^{-5}$	$8,66 \cdot 10^{-7}$	$4,20 \cdot 10^{-6}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$3,35 \cdot 10^{-5}$	$7,24 \cdot 10^{-7}$	$2,88 \cdot 10^{-7}$	$9,33 \cdot 10^{-7}$	0,00018
$V \cdot T$	98	140	112	27	121	107	46	23	111	110	69	
U	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$7,86 \cdot 10^{-5}$	$5,40 \cdot 10^{-5}$	$4,60 \cdot 10^{-5}$	$1,63 \cdot 10^{-5}$	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,16 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-6}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	0,00040

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE 0,767			Щелоч.зем Me	Полу ME														ICP MS <0,001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0,001	ICP MS <0,001		Актиноиды	Галогены								ICP MS <1,421	HE 7,9	HE 6,767	HE 13,233	ICP MS <0,002	THE <0,001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS <0,885	ICP MS 0,847											ICP MS 0,328	ICP MS <3,529	ICP MS <7,458	HE 9,65	ICP MS <0,003	THE <0,005	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <4,448	ICP MS <3,074	ICP MS <0,03	ICP MS <0,034	ICP MS <0,006	ICP MS <0,173	ICP MS <0,037	ICP MS 7,338	ICP MS <0,008	ICP MS <0,703	основа	ICP MS 0,445	ICP MS <0,012	ICP MS <0,007	ICP MS 0,634	ICP MS 1,821	ICP MS <2	THE <0,001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0,011	ICP MS <0,014	ICP MS <0,002	ICP MS <0,007	ICP MS <0,027	ICP MS 0,08	THE <0,001	ICP MS <0,02	ICP MS <0,045	ICP MS <0,02	ICP MS 13,042	ICP MS <0,016	ICP MS <0,007	ICP MS <0,084	ICP MS 0,813	ICP MS 0,165	ICP MS <0,08	THE <0,001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0,001	ICP MS <0,067	ICP MS <0,002	ICP MS <0,006	ICP MS <0,006	ICP MS <0,044	ICP MS <0,001	ICP MS <0,005	ICP MS <0,006	ICP MS <0,006	ICP MS <0,055	ICP MS <0,02	ICP MS <0,003	ICP MS 5,388	ICP MS 0,107	THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
ICP MS <0,001	THE <0,001	THE <0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD, ppm		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0,004	ICP MS <0,004	ICP MS <0,01	THE <0,001	ICP MS <0,01	ICP MS <0,007	ICP MS <0,02	ICP MS <0,002	ICP MS <0,01	ICP MS <0,002	ICP MS <0,008	ICP MS <0,002	ICP MS <0,005	ICP MS <0,002		
5	Measured, ppm		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0,01	THE <0,001	ICP MS <0,002	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0,001	← Value, ppm

Рисунок 17 – Сведения о примесном составе материала ЭС Си высокой чистоты

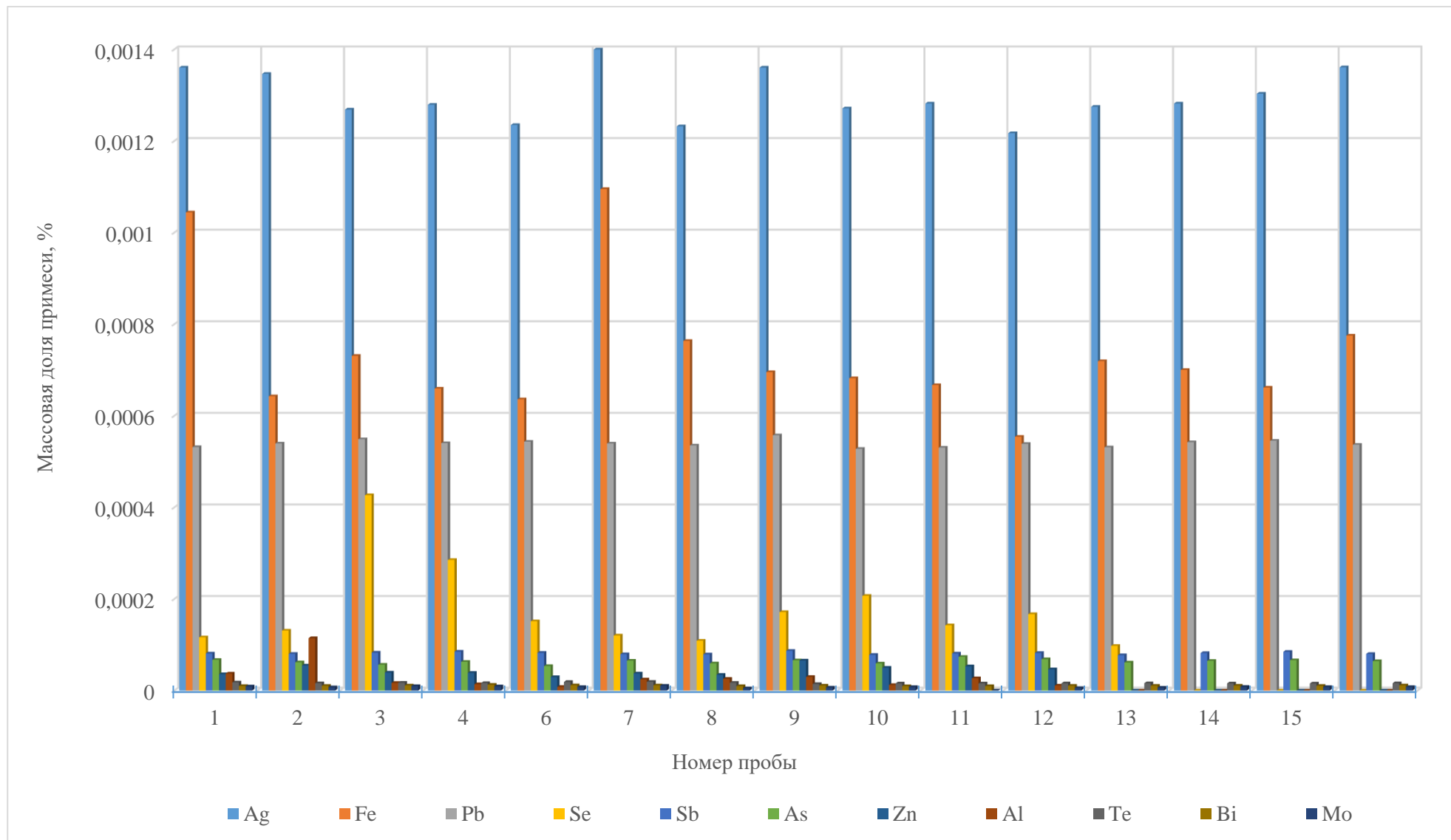


Рисунок 18 – Однородность примесного состава ЭС Си высокой чистоты

МДОК определена на основании следующих данных:

– Определено содержание элементов	– 91;
– В виде результатов измерений(n)	– 17;
– В виде пределов обнаружения (r)	– 74;
– Суммарное содержание обнаруженных примесей ($\sum x_i$)	– 0,00693 %;
– Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$)	– 0,00245 %;
– Стандартная неопределенность от неоднородности	– 0,00042 %.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Характеристики точности ЭС меди высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U(k=2, P=0,95)$, %
Массовая доля меди	99,9918	0,0015

3.3.2 Эталон сравнения цинка высокой чистоты

Материал ЭС - цинк производства Sigma Aldrich (lot. 14404 #SZBB0820V) массой 250 г. Материал представляет собой цинковую проволоку диаметром 2,5 мм, порезанную на куски по 4 мм.

В материале ЭС цинка высокой чистоты определены значения массовых долей 91 примеси, что соответствует принципам оценки чистоты по полному примесному составу. При этом определена высокая однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 12 и на рисунке 19, где в виде периодической таблицы химических элементов для каждого элемента указаны данные о методе измерений и приведены результаты измерений массовой доли выраженные в $[\text{млн}^{-1}]$ или результаты определения предела обнаружения со знаком «<» или, если оценка массовой доли не производилась, обозначение - «NA». На рисунке 20 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Таблица 12 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС цинка высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, %											
	Pb	Fe	Cd	Cu	Tl	Ag	Mn	Ni	Sb	Co	Bi	сумма
1	0,00190	0,00194	0,00126	0,00036	0,00029	0,00017	0,00004	0,00003	0,00001	0,00001	$1,26 \cdot 10^{-6}$	0,00600
2	0,00187	0,00174	0,00190	0,00047	0,00028	0,00016	0,00006	0,00003	0,00001	0,00001	$1,45 \cdot 10^{-6}$	0,00652
3	0,00192	0,00174	0,00157	0,00036	0,00028	0,00016	0,00004	0,00002	0,00001	0,00001	$1,22 \cdot 10^{-6}$	0,00611
4	0,00189	0,00174	0,00182	0,00038	0,00029	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,31 \cdot 10^{-6}$	0,00637
5	0,00189	0,00216	0,00145	0,00047	0,00028	0,00020	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,00654
6	0,00188	0,00188	0,00183	0,00051	0,00028	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,28 \cdot 10^{-6}$	0,00664
7	0,00190	0,00219	0,00209	0,00048	0,00029	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,43 \cdot 10^{-6}$	0,00720
8	0,00190	0,00182	0,00184	0,00021	0,00029	0,00017	0,00005	0,00004	0,00001	0,00001	$1,25 \cdot 10^{-6}$	0,00633
9	0,00189	0,00194	0,00182	0,00037	0,00029	0,00016	0,00006	0,00003	0,00001	0,00001	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0,00657
10	0,00192	0,00236	0,00163	0,00053	0,00029	0,00017	0,00005	0,00002	0,00001	0,00001	$1,24 \cdot 10^{-6}$	0,00699
11	0,00187	0,00170	0,00141	0,00039	0,00030	0,00016	0,00006	0,00004	0,00001	0,00001	$1,32 \cdot 10^{-6}$	0,00595
12	0,00187	0,00182	0,00147	0,00046	0,00029	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0,00617
13	0,00192	0,00197	0,00153	0,00024	0,00029	0,00015	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,41 \cdot 10^{-6}$	0,00619
14	0,00190	0,00141	0,00161	0,00054	0,00029	0,00017	0,00005	0,00003	0,00001	0,00001	$1,22 \cdot 10^{-6}$	0,00601
15	0,00191	0,00205	0,00170	0,00029	0,00028	0,00017	0,00005	0,00004	0,00001	0,00001	$1,21 \cdot 10^{-6}$	0,00650
Среднее, %	0,00190	0,00190	0,00167	0,00043	0,00029	0,00017	0,000049	0,000031	0,000007	0,000007	0,000001	0,00454
S_h	0,000010	0,000192	0,000138	0,000042	0,000005	0,000010	0,000005	0,000004	0,000001	0,000000	$4,76 \cdot 10^{-8}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
$V \cdot T$	120	150	132	96	134	150	150	150	138	124	79	
U	$1,90 \cdot 10^{-4}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$6,11 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$	0,00056

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE 4.7			Щелоч.зем Me	Полу ME														ICP MS <0.001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы														Ne
ICP MS <0.003	ICP MS <0.008		Актиноиды	Галогены								B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS <0.5	ICP MS <0.02											ICP MS <0.01	GDMS <0.005	GDMS 0.01	GDMS <0.01	GDMS 0.3	THE <0.001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <0.5	ICP MS <0.5	ICP MS <0.02	ICP MS <0.02	ICP MS <0.03	ICP MS <0.02	ICP MS 0.49	ICP MS 19	ICP MS 0.066	ICP MS 0.31	ICP MS 4.6	основа	ICP MS <0.08	ICP MS <0.03	ICP MS <0.02	ICP MS <0.1	GDMS <0.005	THE <0.001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0.01	ICP MS <0.003	ICP MS <0.002	ICP MS <0.004	ICP MS <0.005	ICP MS <0.01	THE <0.001	ICP MS <0.01	ICP MS <0.004	ICP MS <0.01	ICP MS 1.67	ICP MS 17.1	GDMS <0.005	ICP MS <0.01	ICP MS 0.067	ICP MS <0.08	GDMS <0.005	THE <0.001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0.003	ICP MS <0.02	ICP MS <0.002	ICP MS <0.004	ICP MS <0.002	ICP MS <0.02	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.008	ICP MS <0.01	ICP MS <0.02	ICP MS 2.87	ICP MS 19	ICP MS 0.013	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
ICP MS <0.001	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	THE <0.001	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0.01	THE <0.001	ICP MS <0.002	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0.008	← Value, ppm

Рисунок 19 – Сведения о примесном составе материала ЭС Zn высокой чистоты

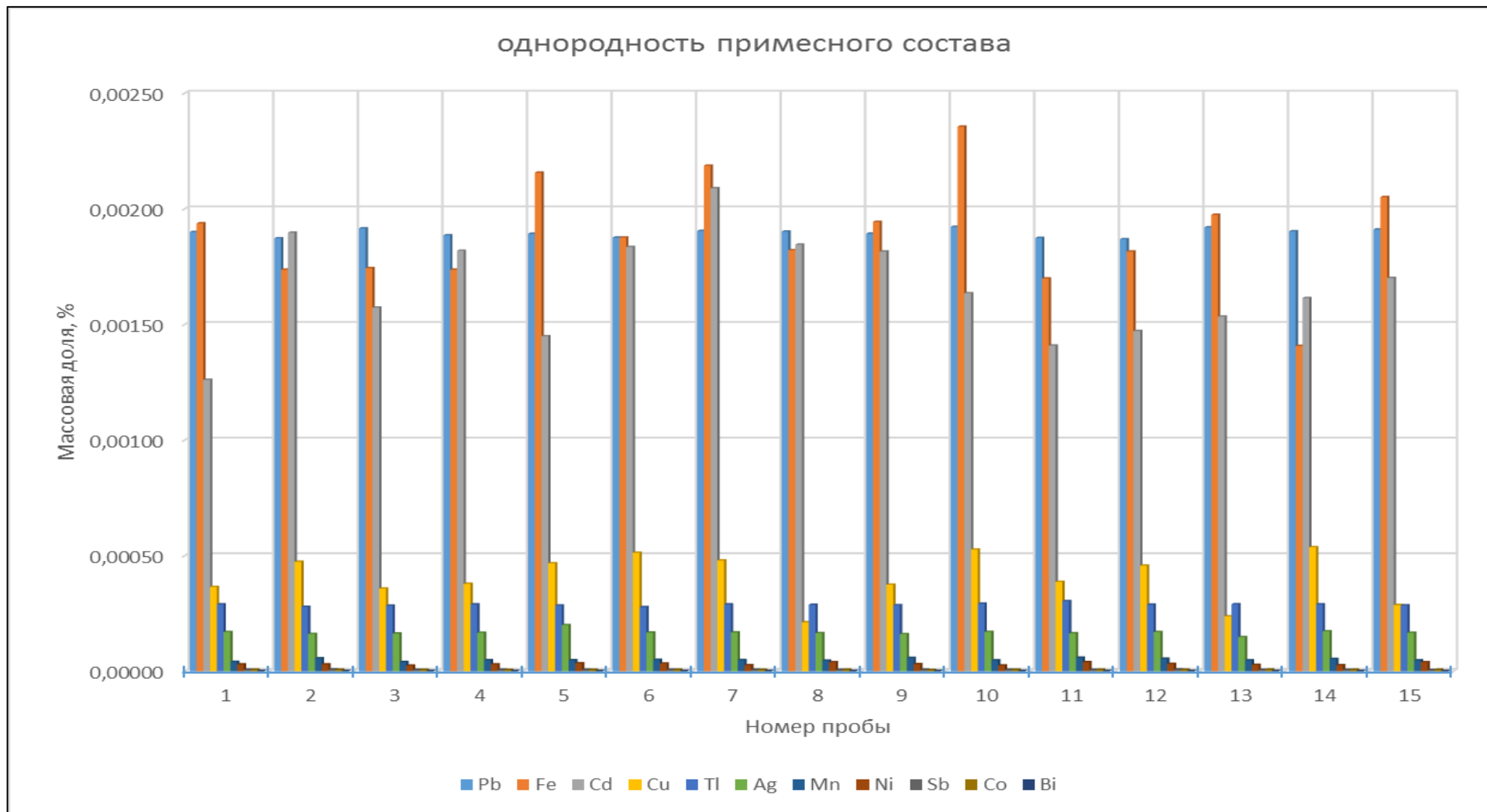


Рисунок 20 – Однородность примесного состава ЭС Zn высокой чистоты

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 13.

Таблица 13 – Сведения о примесном составе ЭС Zn высокой чистоты

Элемент	Метод*	Результат измерения массовой доли, %	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Fe	МС-ИСП	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-4}$	10
Pb	МС-ИСП	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	10
Cd	МС-ИСП	$1,67 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	11
H	HE	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$8,00 \cdot 10^{-5}$	17
Cu	МС-ИСП	$4,26 \cdot 10^{-4}$	$6,11 \cdot 10^{-5}$	14
Tl	МС-ИСП	$2,87 \cdot 10^{-4}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	10
Ag	МС-ИСП	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$	10
O	HE	$1,10 \cdot 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{-5}$	27
Mn	МС-ИСП	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	20
Ni	МС-ИСП	$3,11 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-6}$	20
Cl	GDMS	$3,00 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	8
Sb	МС-ИСП	$6,70 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	19
Co	МС-ИСП	$6,60 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-6}$	20
Bi	МС-ИСП	$1,30 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-7}$	19
P	GDMS	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$8,00 \cdot 10^{-8}$	8

МДОК определена на основании следующих данных:

- Определено содержание элементов – **91**;
- В виде результатов измерений(n) – **15**;
- В виде пределов обнаружения (r) – **76**;
- Суммарное содержание обнаруженных примесей ($\sum x_i$) – **0,00705 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,00172 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,00026 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Характеристики точности ЭС цинка высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Массовая доля цинка	99,9921	0,0013

3.3.3 Эталон сравнения железа высокой чистоты

Материал ЭС - железо производства Sigma Aldrich (lot. 267945 # МКВJ4567V) массой 1 кг. Материал представляет собой железо в виде пластинок (чипсов) произвольного размера, толщиной до 5 мм, массой от 0,25 до 2,5 г.

В материале ЭС железа высокой чистоты определены значения массовых долей 91 примеси, что соответствует принципам оценки чистоты по полному примесному составу. При этом определена достаточная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 16 и на рисунке 21, где в виде периодической таблицы химических элементов для каждого элемента указаны данные о методе измерений и приведены результаты измерений массовой доли выраженные в $[\text{млн}^{-1}]$ или результаты определения предела обнаружения со знаком «<» или, если оценка массовой доли не производилась, обозначение - «NA». На рисунке 22 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Сведения о примесном составе ЭС Fe высокой чистоты

Элемент	Метод*	Результат измерения массовой доли, %	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
O	HE	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-3}$	10,2
Zn	ICP MS	$3,47 \cdot 10^{-3}$	$9,62 \cdot 10^{-4}$	27,7
S	HE	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	34,5
N	HE	$3,08 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	34,4
Mn	ICP MS	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$	16,2
Co	ICP MS	$9,64 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	13,5
Ni	ICP MS	$5,63 \cdot 10^{-4}$	$9,74 \cdot 10^{-5}$	17,3
H	HE	$4,58 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	34,5
Cr	ICP MS	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$1,23 \cdot 10^{-4}$	31,7
As	ICP MS	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$5,50 \cdot 10^{-5}$	18,7
Mo	ICP MS	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-5}$	20,0
Cu	ICP MS	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^{-5}$	17,2
Ti	ICP MS	$5,00 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	4,4
Al	ICP MS	$2,76 \cdot 10^{-5}$	$6,21 \cdot 10^{-6}$	22,5

Таблица 16 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС железа высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, %										
	Zn	Mn	Co	Ni	Cr	Al	Ti	Cu	As	Mo	сумма
1	0,00626	0,00091	0,00129	0,00054	0,00029	0,00002	0,00001	0,00008	0,00026	0,00007	0,00973
2	0,01200	0,00072	0,00132	0,00061	0,00025	0,00004	0,00002	0,00005	0,00029	0,00009	0,01538
3	0,00640	0,00090	0,00150	0,00061	0,00061	0,00001	0,00001	0,00012	0,00031	0,00012	0,01059
4	0,00010	0,00102	0,00032	0,00009	0,00004	0,00001	0,00001	0,00002	0,00018	0,00006	0,00185
5	0,00718	0,00127	0,00118	0,00064	0,00049	0,00005	0,00002	0,00008	0,00016	0,00006	0,01113
6	0,00482	0,00110	0,00093	0,00053	0,00027	0,00002	0,00001	0,00015	0,00015	0,00007	0,00806
7	0,00008	0,00354	0,00131	0,00172	0,00187	0,00003	0,00003	-	0,00085	0,00036	0,00978
8	0,00013	0,00081	0,00027	0,00014	0,00019	0,00003	0,00002	0,00013	0,00020	0,00009	0,00201
9	0,00009	0,00063	0,00094	0,00041	0,00013	0,00003	0,00001	0,00005	0,00028	0,00019	0,00276
10	0,00070	0,00129	0,00019	0,00007	0,00007	0,00002	0,00001	0,00003	0,00011	0,00004	0,00254
11	0,00009	0,00080	0,00086	0,00045	0,00044	0,00003	0,00001	0,00016	0,00041	0,00020	0,00346
12	0,00011	0,00155	0,00104	0,00091	0,00036	0,00003	0,00001	0,00024	0,00028	0,00015	0,00467
Среднее, %	0,003465	0,001172	0,000964	0,000563	0,000388	0,000028	0,000016	0,000107	0,000294	0,000125	0,00712
S_h	0,004333	0,000729	0,000422	0,000435	0,000414	0,000007	0,000002	0,000071	0,000165	0,000080	0,00446
$V \cdot T$	87	88	88	112	51	47	51	82	51	51	
U	0,000962	0,000190	0,000130	0,000097	0,000123	0,000006	0,000002	0,000018	0,000055	0,000025	0,00897

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE 4,58			Щелоч.зем Me	Полу ME														ICP MS <0,001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0,003	ICP MS <0,01		Актиноиды	Галогены								ICP MS <0,2	HE <10	HE 30,8	HE 219,7	ICP MS <0,001	THE <0,001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS <2	ICP MS <0,1											ICP MS 0,276	ICP MS <5	ICP MS <5	HE 31	ICP MS <0,001	THE <0,001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <1	ICP MS <2,5	ICP MS <0,02	ICP MS 0,5	ICP MS <0,2	ICP MS 3,88	ICP MS 11,718	основа	ICP MS 9,637	ICP MS 5,628	ICP MS 1,071	ICP MS 34,651	ICP MS <0,1	ICP MS <0,03	ICP MS 2,944	ICP MS <0,1	ICP MS <10	THE <0,001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0,01	ICP MS <0,003	ICP MS <0,002	ICP MS <0,004	ICP MS <0,005	ICP MS 1,246	THE <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,004	ICP MS <0,01	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,05	ICP MS <5	THE <0,001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0,003	ICP MS <0,1	ICP MS <0,002	ICP MS <0,004	ICP MS <0,002	ICP MS <1	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,02	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	ICP MS <0,001	THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
ICP MS <0,001	THE <0,001	THE <0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	THE <0,001	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002	ICP MS <0,002		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0,01	THE <0,001	ICP MS <0,002	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0,01	← Value, ppm

Рисунок 21 – Сведения о примесном составе материала ЭС Fe высокой чистоты

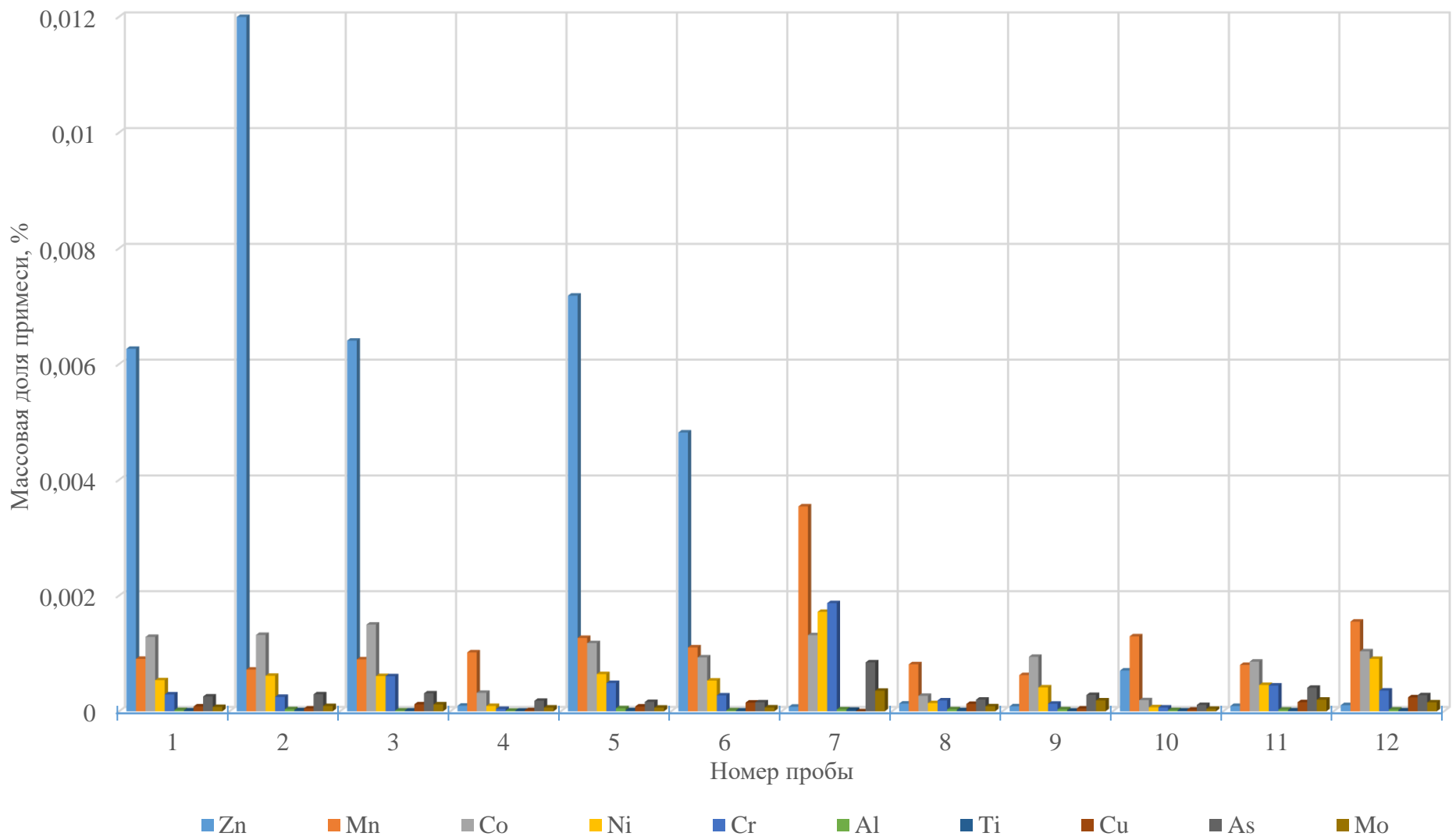


Рисунок 22 – Однородность примесного состава ЭС Fe высокой чистоты

МДОК определена на основании следующих данных:

- Определено содержание элементов – **91**;
- В виде результатов измерений(n) – **14**;
- В виде пределов обнаружения (r) – **77**;
- Суммарное содержание обнаруженных примесей ($\sum x_i$) – **0,0358 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,0043 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,0045 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 17.

Таблица 17 – Характеристики точности ЭС железа высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U (k = 2, P=0,95), \%$
Массовая доля железа	99,9636	0,0094

3.3.4 Эталон сравнения хрома высокой чистоты

Материал ЭС - хром металлический электролитический марки ECR99,2 по ГОСТ 5905-2004 производства АО «НЗХС» массой 1 кг. Материал представляет собой хром в виде пластинок (чешуек) произвольного размера толщиной до 0,5 мм.

В материале ЭС хрома высокой чистоты определены значения массовых долей 91 примеси, что соответствует принципам оценки чистоты по полному примесному составу. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблицах 18-20 и на рисунке 23, где в виде периодической таблицы химических элементов для каждого элемента указаны данные о методе измерений и приведены результаты измерений массовой доли выраженные в $[\text{млн}^{-1}]$ или результаты определения предела обнаружения со знаком «<<» или, если оценка массовой доли не производилась, обозначение - «NA». На рисунке 24 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным примесям.

Таблица 18 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС хрома высокой чистоты (часть 1)

№ пробы	Массовая доля элемента, %									
	Na	Fe	Ga	Ti	Zn	As	Ni	Zr	Ag	V
1	0,00057	0,00090	0,00058	0,00024	0,00018	0,000095	0,000111	0,000091	-	0,000059
2	0,00124	0,00070	0,00083	0,00030	0,00027	0,000107	0,000079	0,000068	-	0,000067
3	0,00139	0,00061	0,00067	0,00034	0,00013	0,000080	0,000089	0,000090	-	0,000086
4	0,00159	0,00110	0,00057	0,00029	0,00030	0,000092	0,000115	0,000079	0,000083	0,000025
5	0,00103	0,00068	0,00078	0,00035	0,00012	0,000111	0,000053	0,000073	0,000106	-
6	0,00057	0,00078	0,00081	0,00033	0,00024	0,000086	0,000095	0,000071	0,000109	0,000126
7	0,00066	0,00080	0,00071	0,00031	0,00012	0,000107	0,000112	0,000075	0,000077	0,000071
8	0,00114	0,00105	0,00094	0,00024	0,00015	0,000071	0,000119	0,000090	0,000049	0,000104
9	0,00067	0,00098	0,00075	0,00028	0,00029	0,000142	0,000128	0,000077	0,000056	0,000053
10	0,00113	0,00108	0,00070	0,00039	0,00015	0,000106	0,000091	0,000097	0,000061	0,000096
Среднее, %	0,00100	0,00087	0,00073	0,00031	0,00020	0,000100	0,000099	0,000081	0,000077	0,000076
S_h	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$7,06 \cdot 10^{-5}$	$1,89 \cdot 10^{-5}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$7,66 \cdot 10^{-6}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$
$V \cdot T$	84	100	96	96	87	98	95	99	67	75
U	$1,16 \cdot 10^{-4}$	$6,29 \cdot 10^{-5}$	$5,06 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$2,30 \cdot 10^{-5}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$9,46 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$

Таблица 19 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС хрома высокой чистоты (часть 2)

№ пробы	Массовая доля элемента, %									
	Al	Cu	Mg	Sn	Nb	Mo	Sc	Ta	Mn	Ge
1	0,000093	0,000061	0,000049	0,000045	0,000035	0,000023	0,000022	0,000023	0,000019	0,000016
2	0,000077	0,000044	-	0,000049	0,000015	0,000027	0,000023	0,000022	0,000012	0,000013
3	0,000069	0,000067	0,000055	0,000038	-	0,000027	0,000018	0,000017	0,000020	0,000011
4	0,000079	0,000057	0,000055	0,000038	-	0,000027	0,000024	0,000021	0,000011	0,000022
5	0,000064	0,000059	0,000058	0,000042	0,000046	0,000027	0,000024	0,000022	0,000018	0,000016
6	0,000084	0,000049	0,000047	0,000045	-	0,000028	0,000020	0,000021	0,000013	0,000017
7	0,000062	0,000057	0,000045	0,000046	0,000012	0,000027	0,000030	0,000016	0,000020	0,000015
8	0,000066	0,000063	0,000045	0,000042	0,000058	0,000025	0,000028	0,000015	0,000015	0,000014
9	0,000063	0,000069	0,000061	0,000039	0,000031	0,000027	0,000022	0,000013	0,000018	0,000024
10	0,000069	0,000052	0,000080	0,000048	0,000072	0,000019	0,000027	0,000017	0,000015	0,000016
Среднее, %	0,000073	0,000058	0,000055	0,000043	0,000038	0,000026	0,000024	0,000019	0,000016	0,000016
S_h	$3,85 \cdot 10^{-6}$	$5,89 \cdot 10^{-6}$	$6,35 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$2,19 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-6}$	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$3,45 \cdot 10^{-6}$
$V \cdot T$	80	97	65	95	58	87	91	89	97	97
U	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$7,35 \cdot 10^{-6}$	$8,78 \cdot 10^{-6}$	$5,87 \cdot 10^{-6}$	$7,59 \cdot 10^{-6}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$	$3,24 \cdot 10^{-6}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$

Таблица 20 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС хрома высокой чистоты (часть 3)

№ пробы	Массовая доля элемента, %									
	Pb	W	Sb	Ba	Co	Y	Re	In	Te	сумма
1	$1,28 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	0,00328
2	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$7,72 \cdot 10^{-6}$	$5,69 \cdot 10^{-6}$	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$3,01 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^{-6}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	0,00399
3	$1,43 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$7,39 \cdot 10^{-6}$	$6,02 \cdot 10^{-6}$	$5,72 \cdot 10^{-6}$	$2,91 \cdot 10^{-6}$	$3,44 \cdot 10^{-6}$	$2,64 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	0,00386
4	$1,73 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$7,55 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$4,16 \cdot 10^{-6}$	$2,97 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,63 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	0,00465
5	$1,11 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	$1,30 \cdot 10^{-5}$	$7,12 \cdot 10^{-6}$	$3,27 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	0,00375
6	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$9,26 \cdot 10^{-6}$	$5,18 \cdot 10^{-6}$	$2,14 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$2,71 \cdot 10^{-6}$	$3,51 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	0,00360
7	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$9,44 \cdot 10^{-6}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$5,51 \cdot 10^{-6}$	$2,70 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^{-6}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$	0,00341
8	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$9,20 \cdot 10^{-6}$	$9,73 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$	$7,08 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$2,81 \cdot 10^{-6}$	$1,56 \cdot 10^{-6}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	0,00438
9	$1,31 \cdot 10^{-5}$	$9,28 \cdot 10^{-6}$	$9,72 \cdot 10^{-6}$	$7,86 \cdot 10^{-6}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	0,00384
10	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$9,21 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-6}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	0,00437
Среднее, %	$1,33 \cdot 10^{-5}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$	$9,36 \cdot 10^{-6}$	$8,46 \cdot 10^{-6}$	$4,08 \cdot 10^{-6}$	$2,92 \cdot 10^{-6}$	$2,58 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	0,00396
S_h	$1,48 \cdot 10^{-6}$	$8,63 \cdot 10^{-7}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$3,91 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-7}$	$2,82 \cdot 10^{-7}$	$6,65 \cdot 10^{-7}$	$9,37 \cdot 10^{-8}$	0,00040
$V \cdot T$	92	98	98	89	85	85	93	88	68	
U	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,89 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$7,62 \cdot 10^{-7}$	$6,96 \cdot 10^{-7}$	$5,98 \cdot 10^{-7}$	$5,13 \cdot 10^{-7}$	0,00081

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE <10			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0.001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0.02	ICP MS <0.01		Актиноиды	Галогены								ICP MS <0.3	THE <30	HE <10	HE <10	ICP MS <0.001	THE <0.001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS 9.976	ICP MS 0.552											ICP MS 0.725	ICP MS <40	ICP MS <50	ICP MS <10	ICP MS <0.001	THE <0.001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <5	ICP MS <3	ICP MS 0.239	ICP MS 3.082	ICP MS 0.763	<основа	ICP MS 0.162	ICP MS 8.698	ICP MS 0.041	ICP MS 0.992	ICP MS 0.578	ICP MS 1.951	ICP MS 7.331	ICP MS 0.164	ICP MS 0.995	ICP MS <0.01	ICP MS <1	THE <0.001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0.01	ICP MS <0.003	ICP MS 0.029	ICP MS 0.811	ICP MS 0.385	ICP MS 0.257	THE <0.001	ICP MS <0.001	ICP MS <0.004	ICP MS <0.01	ICP MS 0.773	ICP MS <0.01	ICP MS 0.02	ICP MS 0.433	ICP MS 0.094	ICP MS 0.017	ICP MS <1	THE <0.001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0.005	ICP MS 0.085	ICP MS <0.002	ICP MS <0.004	ICP MS 0.188	ICP MS 0.107	ICP MS 0.025	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.001	ICP MS <0.01	ICP MS <0.02	ICP MS <0.01	ICP MS 0.133	ICP MS <0.01	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	THE <0.001	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002	ICP MS <0.002		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0.01	THE <0.001	ICP MS <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0.01	← Value, ppm

Рисунок 23 – Сведения о примесном составе материала ЭС Сг высокой чистоты

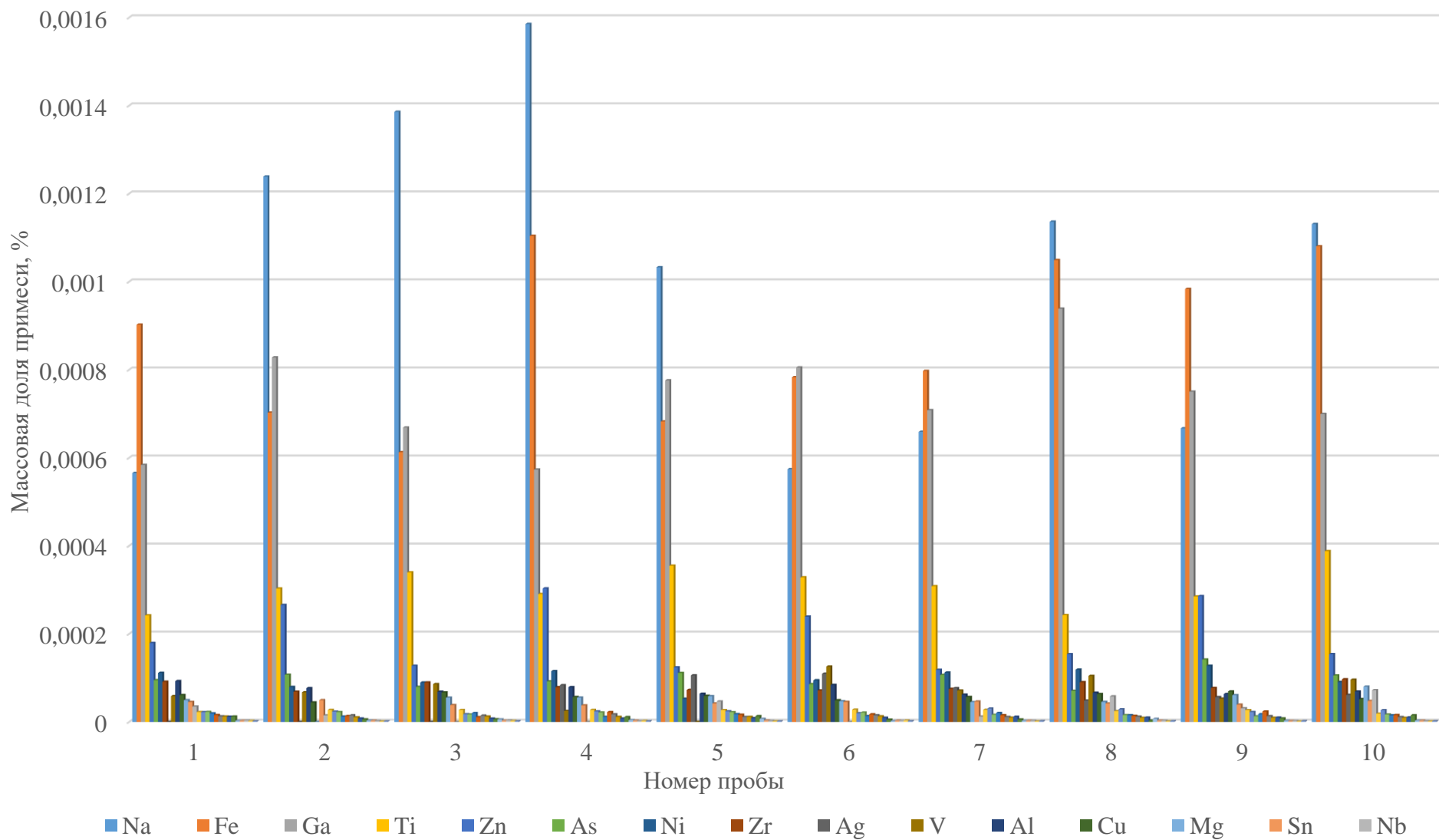


Рисунок 24 – Однородность примесного состава ЭС Cr высокой чистоты

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Сведения о примесном составе ЭС Сг высокой чистоты

Элемент	Метод*	Результат измерения массовой доли, %	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Na	МС-ИСП	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	11,7
Fe	МС-ИСП	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	7,2
Ga	МС-ИСП	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	6,9
Ti	МС-ИСП	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	8,6
Zn	МС-ИСП	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	11,8
As	МС-ИСП	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	11,3
Ni	МС-ИСП	$9,9 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	11,6
Zr	МС-ИСП	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-6}$	11,7
Ag	МС-ИСП	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	13,6
V	МС-ИСП	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	14,4
Al	МС-ИСП	$7,3 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	14,1
Cu	МС-ИСП	$5,8 \cdot 10^{-5}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	12,7
Mg	МС-ИСП	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-6}$	15,9
Sn	МС-ИСП	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-6}$	13,5
Nb	МС-ИСП	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	19,7
Mo	МС-ИСП	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	15,0
Sc	МС-ИСП	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	15,8
Ta	МС-ИСП	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	17,3
Ge	МС-ИСП	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$	17,6
Mn	МС-ИСП	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	17,1
Pb	МС-ИСП	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	18,1
W	МС-ИСП	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	19,0
Sb	МС-ИСП	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	20,1
Ba	МС-ИСП	$8,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	22,3
Co	МС-ИСП	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	25,6
Y	МС-ИСП	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-7}$	26,3
Re	МС-ИСП	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-7}$	27,8
In	МС-ИСП	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	29,9
Te	МС-ИСП	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$	30,2

МДОК определена на основании следующих данных:

- Определено содержание элементов – **91**;
- В виде результатов измерений (n) – **29**;
- В виде пределов обнаружения (r) – **62**;
- Суммарное содержание обнаруженных примесей ($\sum x_i$) – **0,00396 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum u_j$) – **0,01705 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,00081 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22 – Характеристики точности ЭС хрома высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U (k = 2, P=0,95), \%$
Массовая доля хрома	99,9875	0,0076

3.3.5 Эталон сравнения марганца высокой чистоты

Материал ЭС - марганец производства Alfa Aesar (36215 Manganese granules lot № U01A055) массой 0,1 кг. Материал представляет собой гранулы металлического марганца произвольного размера.

В материале ЭС марганца высокой чистоты определены значения массовых долей 91 примеси, что соответствует принципам оценки чистоты по полному примесному составу. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 23 и на рисунке 25, где в виде периодической таблицы химических элементов для каждого элемента указаны данные о методе измерений и приведены результаты измерений массовой доли выраженные в $[\text{млн}^{-1}]$ или результаты определения предела обнаружения со знаком «<» или, если оценка массовой доли не производилась, обозначение - «NA». На рисунке 26 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным примесям.

Таблица 23 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС марганца высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, млн ⁻¹																		
	O	Mg	Na	Mo	Cu	Pb	Zn	Fe	B	Cr	Si	Al	As	Sn	Sb	Ti	U	Co	сумма
1	2018	122	28,06	18,09	17,84	6,59	11,01	8,75	3,36	3,26	3,42	2,14	2,34	1,36	1,63	1,13	0,24	0,33	2250
2	2241	113	27,55	20,42	14,03	7,46	10,70	4,29	3,36	5,31	3,08	2,73	2,08	1,66	1,80	1,28	0,22	0,15	2460
3	2071	182	30,50	15,81	10,40	19,82	8,96	4,82	3,75	3,13	2,85	1,75	2,06	2,09	2,17	0,78	0,23	0,14	2362
4	1631	141	62,89	16,20	19,16	21,17	9,26	8,32	4,73	3,35	3,32	2,60	2,29	2,07	1,90	1,30	0,27	0,14	1931
5	1877	128	69,48	18,78	18,02	6,74	10,17	7,69	5,42	3,12	2,92	1,82	2,23	1,78	1,67	1,00	0,27	0,28	2156
6	1664	116	69,16	20,52	12,92	7,47	10,73	4,74	2,97	3,36	2,90	2,26	2,38	1,84	1,75	1,02	0,20	0,12	1924
7	2010	184	65,11	15,59	10,87	20,63	9,40	6,44	3,09	2,25	3,29	1,38	1,38	2,96	2,49	0,70	0,18	0,14	2340
8	1927	141	47,83	17,87	15,27	13,83	10,04	6,64	3,68	3,39	3,06	2,16	2,15	1,96	1,93	1,06	0,23	0,19	2199
Среднее, млн ⁻¹	1929,73	140,88	50,07	17,91	14,81	12,97	10,03	6,46	3,80	3,40	3,11	2,11	2,11	1,96	1,92	1,03	0,23	0,19	2203
S_h	205,10	27,70	20,22	1,86	3,61	7,24	0,64	1,79	0,91	0,84	0,19	0,47	0,31	0,44	0,27	0,22	0,02	0,07	208,1
$V \cdot T$	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
U	43,42	5,99	4,35	0,58	0,82	1,55	0,32	0,42	0,23	0,22	0,13	0,12	0,11	0,15	0,09	0,07	0,02	0,02	418,6

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE 4			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0,001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0,05	ICP MS <0,05		Актиноиды	Галогены								ICP MS 3,8	THE <10	HE 66,7	HE 1929,7	ICP MS <0,1	THE <0,001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS 50,07	ICP MS 140,88											ICP MS 2,11	ICP MS 3,11	ICP MS <50	ICP MS <1	ICP MS <1	THE <0,001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <10	ICP MS <5	ICP MS <0,05	ICP MS 1,03	ICP MS <0,05	ICP MS 3,4	основа	ICP MS 6,46	ICP MS 0,186	ICP MS 0,218	ICP MS 14,81	ICP MS 10,03	ICP MS <0,05	ICP MS <0,05	ICP MS 2,11	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	THE <0,001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0,001	ICP MS <0,05	ICP MS <0,1	ICP MS <0,05	ICP MS <0,05	ICP MS 17,91	THE <0,001	ICP MS <0,05	ICP MS <0,1	ICP MS <0,05	ICP MS <0,1	ICP MS <0,05	ICP MS <0,01	ICP MS 1,96	ICP MS 1,92	ICP MS <0,1	ICP MS <2	THE <0,001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0,05	ICP MS <0,05	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,05	ICP MS <0,5	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,05	ICP MS <0,05	ICP MS <0,1	ICP MS <0,01	ICP MS 12,97	ICP MS <0,05	THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	THE <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01	ICP MS <0,01		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			ICP MS <0,01	THE <0,001	ICP MS 0,231	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0,05	← Value, ppm

Рисунок 25 – Сведения о примесном составе материала ЭС Mn высокой чистоты

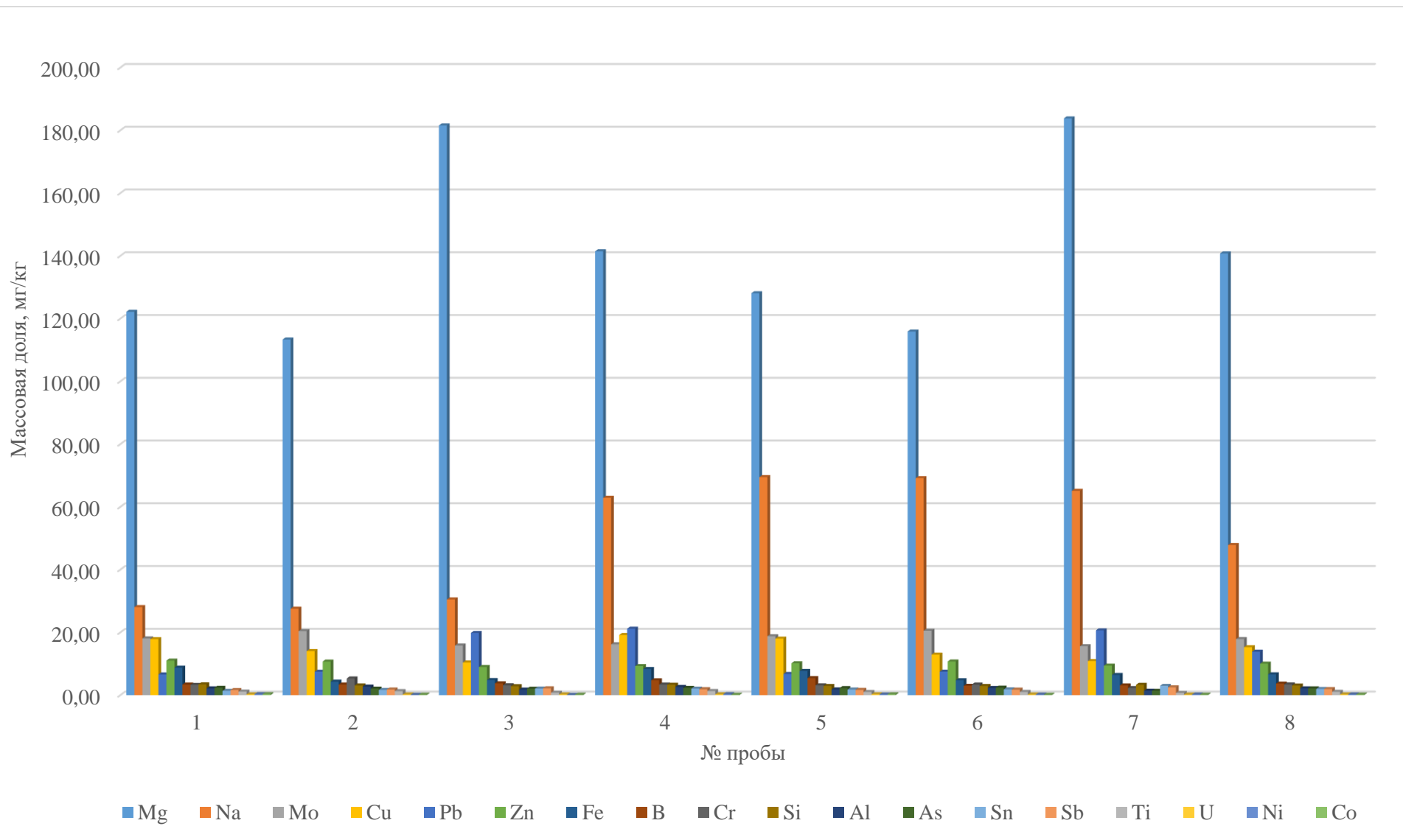


Рисунок 26 – Однородность примесного состава ЭС Мп высокой чистоты

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Сведения о примесном составе ЭС Мп высокой чистоты

Элемент	Результат измерения массовой доли, мг/кг	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
O	1930	43	2,3
Mg	140,9	6,0	4,2
N	66,7	6,7	10,0
Na	50,1	4,3	8,7
Mo	17,91	0,58	3,2
Cu	14,81	0,82	5,6
Pb	12,97	1,55	11,9
Zn	10,03	0,32	3,2
Fe	6,46	0,42	6,4
H	4,0	0,4	10,0
B	3,80	0,23	5,9
Cr	3,40	0,22	6,4
Si	3,11	0,13	4,0
As	2,11	0,11	5,3
Al	2,11	0,12	5,9
Sn	1,96	0,15	7,7
Sb	1,92	0,09	4,7
Ti	1,03	0,07	6,6
U	0,231	0,017	7,1
Ni	0,218	0,026	11,8
Co	0,186	0,021	11,2

МДОК определена на основании следующих данных:

- Определено содержание элементов – **91**;
- В виде результатов измерений(n) – **21**;
- В виде пределов обнаружения (r) – **70**;
- Суммарное содержание обнаруженных примесей ($\sum x_i$) – **0,2274 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,0081 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,0208 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Характеристики точности ЭС марганца высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Массовая доля марганца	99,77	0,04

3.3.6 Эталон сравнения кобальта высокой чистоты

Материал ЭС - кобальт производства Alfa Aesar (J16Z052 Cobalt pieces, #10454) массой 0,1 кг. Материал представляет собой слиток металлического кобальта.

В материале ЭС кобальта высокой чистоты определены значения массовых долей 91 примеси, что соответствует принципам оценки чистоты по полному примесному составу. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 27 и на рисунке 27, где в виде периодической таблицы химических элементов для каждого элемента указаны данные о методе измерений и приведены результаты измерений массовой доли выраженные в $[млн^{-1}]$ или результаты определения предела обнаружения со знаком «<» или, если оценка массовой доли не производилась, обозначение - «NA». На рисунке 28 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Сведения о примесном составе ЭС Со высокой чистоты

Элемент	Результат измерения массовой доли, мг/кг	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
O	50,6	12,1	23,8
As	40,2	1,4	3,4
Ni	22,6	0,9	4,2
Si	20,9	1,1	5,1
P	5,02	0,16	3,3
Cu	5,02	0,16	3,3
Ca	4,05	0,65	16,1
Fe	1,96	0,08	4,2
Mg	1,46	0,26	18,1
Pb	0,84	0,06	7,4
Al	0,42	0,03	7,7
Zn	0,34	0,05	14,2
B	0,33	0,02	4,7

Таблица 27 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС кобальта высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, млн ⁻¹													
	O	As	Ni	Si	P	Cu	Ca	Fe	Mg	Pb	Al	Zn	B	сумма
1	64,06	46,96	22,45	19,58	4,21	4,21	5,91	1,75	0,70	1,05	0,30	0,22	0,27	171,69
2	40,15	39,99	26,74	16,34	5,25	5,25	6,14	2,15	2,58	0,54	0,48	0,25	0,37	146,22
3	43,58	36,10	22,86	22,69	5,52	5,52	2,73	2,24	0,64	0,85	0,35	0,30	0,34	143,72
4	54,71	37,82	18,52	25,06	5,08	5,08	1,42	1,68	1,90	0,94	0,55	0,59	0,36	153,67
Среднее, млн ⁻¹	50,62	40,22	22,64	20,92	5,02	5,02	4,05	1,96	1,46	0,84	0,42	0,34	0,33	153,83
<i>S_h</i>	10,90	4,76	3,36	3,78	0,56	0,56	2,34	0,28	0,95	0,22	0,11	0,17	0,04	13,20
<i>V·T</i>	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	-
<i>U</i>	3,05	1,36	0,94	1,06	0,16	0,16	0,65	0,08	0,26	0,06	0,03	0,05	0,02	26,65

H			Щелочные Me		Другие Me													He					
HE <5			Щелоч.зем Me		Полу ME													THE <0,001					
Li	Be		Лантаноиды		Неметаллы													Ne					
ICP MS <0,1	ICP MS <0,1		Актиноиды		Галогены													ICP MS <0,1	THE <0,001				
Na	Mg		Переходные Me		Инертные газы													Ar					
ICP MS <0,5	ICP MS 1,46																	ICP MS 0,42	ICP MS 20,92	ICP MS 5,02	ICP MS <5	ICP MS <5	THE <0,001
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
ICP MS <0,5	ICP MS 4,05	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	ICP MS 1,96	основа	ICP MS 22,64	ICP MS 5,02	ICP MS 0,34	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS 40,2	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	THE <0,001						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	THE <0,001	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <5	THE <0,001						
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	ICP MS <0,5	ICP MS <0,1	ICP MS 0,84	ICP MS <0,1	THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001						
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo						
THE <0,001	THE <0,001	THE <0,001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA						
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
NA	Not available		ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	THE <0,001	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1	ICP MS <0,1							
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							
			ICP MS <0,1	THE <0,001	ICP MS <0,1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA							

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0,1	← Value, ppm

Рисунок 27 – Сведения о примесном составе материала ЭС Со высокой чистоты

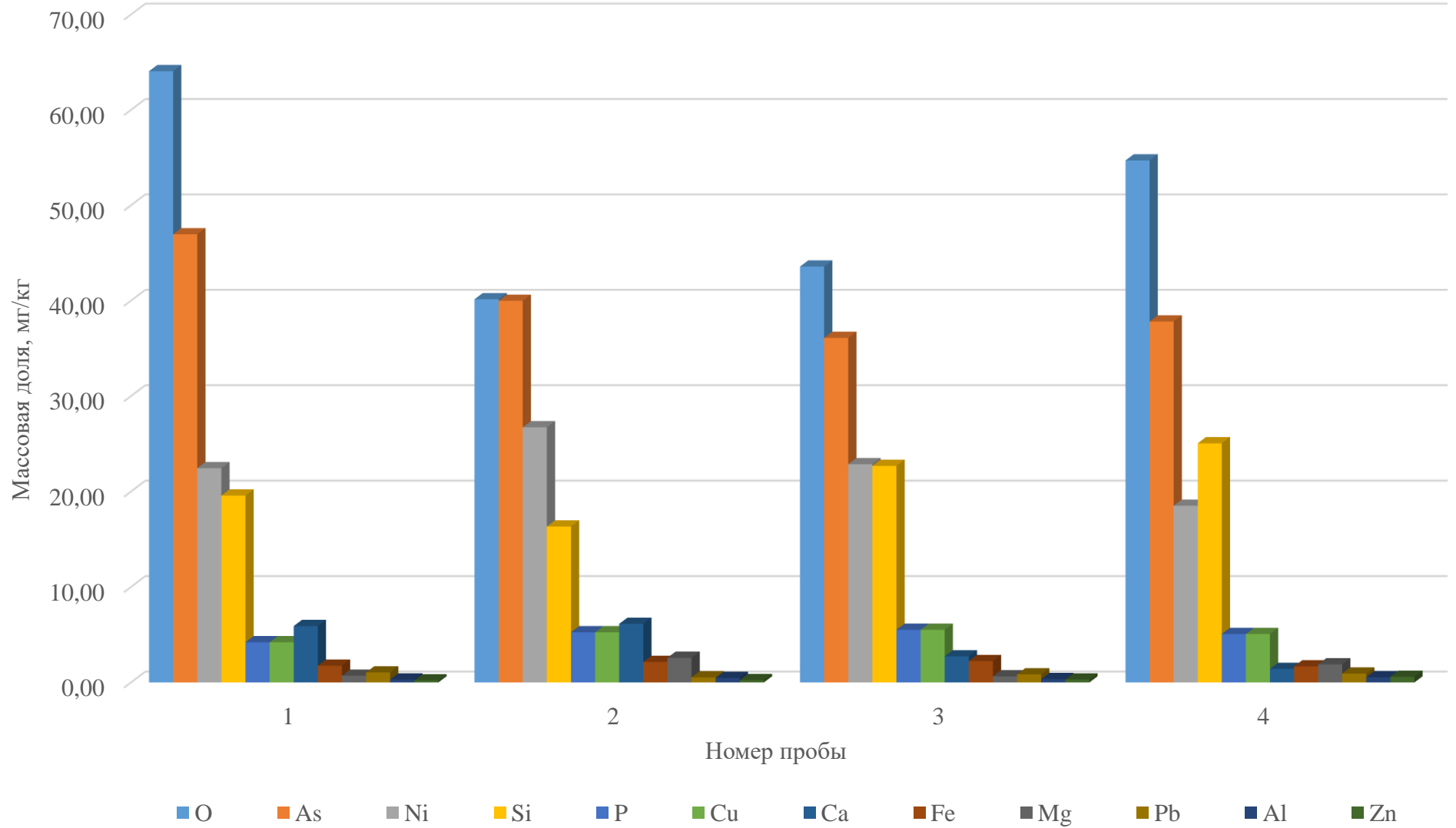


Рисунок 28 – Однородность примесного состава ЭС Со высокой чистоты

МДОК определена на основании следующих данных:

– Определено содержание элементов	– 91;
– В виде результатов измерений(n)	– 13;
– В виде пределов обнаружения (r)	– 78;
– Суммарное содержание обнаруженных примесей ($\sum x_i$)	– 0,01538 %;
– Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$)	– 0,00468 %;
– Стандартная неопределенность от неоднородности	– 0,00132 %.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Характеристики точности ЭС кобальта высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U (k = 2, P=0,95), \%$
Массовая доля кобальта	99,9823	0,0033

3.3.7 Эталон сравнения никеля высокой чистоты

Материал ЭС - никель производства ООО Магнетрон (навески из никеля марки Н0 по ГОСТ 849-2008, 99,99, партия № 15) массой 0,2 кг. Материал представляет собой пластинки металлического никеля.

В материале ЭС никеля высокой чистоты определены значения массовых долей 91 примеси, что соответствует принципам оценки чистоты по полному примесному составу. При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 29 и на рисунке 29, где в виде периодической таблицы химических элементов для каждого элемента указаны данные о методе измерений и приведены результаты измерений массовой доли выраженные в $[\text{млн}^{-1}]$ или результаты определения предела обнаружения со знаком «<» или, если оценка массовой доли не производилась, обозначение - «NA». На рисунке 30 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Таблица 29 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС никеля высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, млн ⁻¹											
	C	Co	Fe	Al	Cu	Mg	Mn	P	S	Si	Zn	сумма
1	40,8	43,14	19,91	12,28	10,13	9,85	9,74	9,24	9,49	10,04	0,74	175,37
2	49,5	53,83	20,99	10,26	9,57	5,86	7,14	6,13	9,00	8,10	0,27	180,69
3	59,2	50,89	18,98	13,84	9,96	13,79	9,87	9,77	9,60	9,37	0,53	205,79
4	50,7	52,03	19,55	12,31	10,58	10,19	13,03	12,73	9,43	9,16	0,47	200,20
Среднее, млн ⁻¹	50,1	49,97	19,86	12,18	10,06	9,92	9,94	9,47	9,38	9,17	0,50	190,51
<i>S_h</i>	7,51	4,64	0,82	1,46	0,40	3,24	2,40	2,70	0,23	0,80	0,20	10,25
<i>V·T</i>	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-
<i>U</i>	3,49	3,49	1,76	1,23	1,06	1,05	1,06	1,02	1,01	0,99	0,12	21,35

H			Щелочные Me	Другие Me														He
THE <5			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0.001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
THE <0.001	ICP MS <0.001		Актиноиды	Галогены								THE <0.02	THE 50.06	THE <5	THE <50	THE <0.01	THE <0.001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
THE <0.05	ICP MS 9.92											ICP MS 12.18	ICP MS 9.17	ICP MS 9.47	ICP MS 9.38	THE <0.1	THE <0.001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
THE <0.05	ICP MS <0.001	THE <0.01	THE <0.03	THE <0.02	THE <0.001	ICP MS 9.94	ICP MS 19.86	ICP MS 49.97	основа	ICP MS 10.06	ICP MS 0.5	THE <0.1	THE <0.01	THE <0.01	THE <0.1	THE <0.1	THE <0.001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
THE <0.01	ICP MS <0.001	THE <0.001	ICP MS <0.001	THE <0.003	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.005	THE <0.002	THE <0.005	THE <0.001	ICP MS <0.001	THE <0.002	THE <0.001	THE <0.1	THE <0.02	THE <0.1	THE <0.001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
THE <0.001	ICP MS <0.001	THE <0.001	THE <0.002	THE <0.002	ICP MS <0.001	THE <0.002	THE <0.002	ICP MS <0.001	ICP MS <0.001	THE <0.003	THE <0.005	THE <0.01	ICP MS <0.001	THE <0.01	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
NA	Not available		THE <0.001	THE <0.001	THE <0.003	THE <0.001	THE <0.003	THE <0.002	THE <0.005	THE <0.001	THE <0.003	THE <0.001	THE <0.003	THE <0.001	THE <0.002	THE <0.001		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
			THE <0.003	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0.001	← Value, ppm

Рисунок 29 – Сведения о примесном составе материала ЭС Ni высокой чистоты

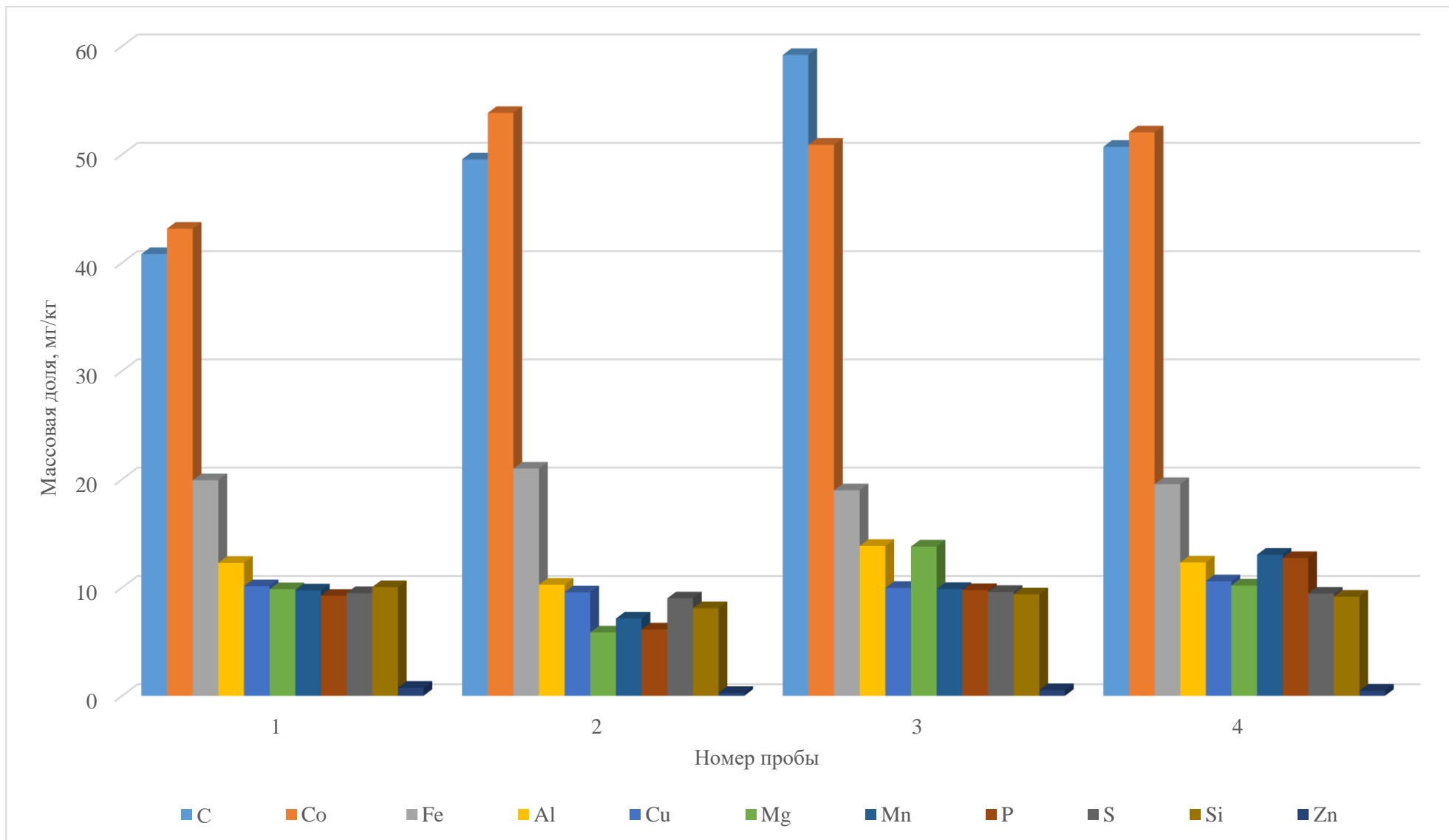


Рисунок 30 – Однородность примесного состава ЭС Ni высокой чистоты

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 30.

Таблица 30 – Сведения о примесном составе ЭС Ni высокой чистоты

Элемент	Результат измерения массовой доли, мг/кг	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
C	50,1	3,5	7,0
Co	50,0	3,5	7,0
Fe	19,9	1,8	8,9
Al	12,2	1,2	10,1
Cu	10,1	1,1	10,6
Mg	9,9	1,1	10,6
Mn	9,9	1,1	10,6
P	9,5	1,0	10,8
S	9,4	1,0	10,8
Si	9,2	1,0	10,8
Zn	0,50	0,12	23,1

МДОК определена на основании следующих данных:

- Определено содержание элементов – **91**;
- В виде результатов измерений(n) – **11**;
- В виде пределов обнаружения (r) – **80**;
- Суммарное содержание обнаруженных примесей ($\sum x_i$) – **0,01905 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,00609 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,00103 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Характеристики точности ЭС никеля высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Массовая доля никеля	99,9779	0,0055

3.3.8 Эталон сравнения кадмия высокой чистоты

Материал ЭС - кадмий производства ОАО Гиредмет (Кадмий КД-ВЧ-1 куски; проба № K0007; протокол 17060.11; 99,9997 %) массой 0,1 кг. Материал представляет собой куски металлического кадмия.

В материале ЭС кадмия высокой чистоты определены значения массовых долей 91 примеси, что соответствует принципам оценки чистоты по полному примесному составу.

При этом определена удовлетворительная однородность материала по всем обнаруженным примесям.

Результаты измерений массовых долей примесей в сводном виде представлены в таблице 29 и на рисунке 29, где в виде периодической таблицы химических элементов для каждого элемента указаны данные о методе измерений и приведены результаты измерений массовой доли выраженные в [млн⁻¹] или результаты определения предела обнаружения со знаком «<» или, если оценка массовой доли не производилась, обозначение - «NA». На рисунке 30 графически показана однородность примесного состава по обнаруженным металлическим примесям.

Результаты измерений массовой доли всех обнаруженных примесей приведены в таблице 30.

Таблица 32 – Сведения о примесном составе ЭС Cd высокой чистоты

Элемент	Результат измерения массовой доли, мг/кг	Расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, мг/кг	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Ca	0,20	0,06	29,3
Fe	0,10	0,04	34,9
Sr	0,050	0,021	42,0
Cr	0,040	0,018	44,5
Cu	0,030	0,014	48,0
Al	0,010	0,006	59,4
Zn	0,010	0,006	63,9

Таблица 33 – Обобщенный результаты оценки примесного состава ЭС кадмия высокой чистоты

№ пробы	Массовая доля элемента, млн ⁻¹							
	Ca	Fe	Sr	Cr	Cu	Al	Zn	сумма
1	0,22	0,050	0,050	0,0416	0,0309	0,0102	0,0094	0,41
2	0,22	0,096	0,020	0,0425	0,0304	0,0083	0,0096	0,42
3	0,23	0,140	0,093	0,0350	0,0294	0,0097	0,0100	0,54
4	0,18	0,175	0,031	0,0432	0,0297	0,0115	0,0099	0,48
5	0,15	0,052	0,061	0,0392	0,0304	0,0099	0,0104	0,35
Среднее, млн ⁻¹	0,20	0,103	0,051	0,0403	0,0302	0,0099	0,0098	0,44
<i>S_h</i>	0,03	0,054	0,028	0,0027	0,0010	0,0006	0,0004	0,07
<i>V·T</i>	25	25	25	25	25	25	25	-
<i>U</i>	0,058	0,036	0,021	0,018	0,014	0,006	0,006	0,16

H			Щелочные Me	Другие Me														He
HE <10			Щелоч.зем Me	Полу ME														THE <0.001
Li	Be		Лантаноиды	Неметаллы								B	C	N	O	F	Ne	
ICP MS <0.001	ICP MS <0.001		Актиноиды	Галогены								ICP MS <0.001	HE <10	HE <10	HE <30	ICP MS <0.001	THE <0.001	
Na	Mg		Переходные Me	Инертные газы								Al	Si	P	S	Cl	Ar	
ICP MS <0.03	ICP MS <0.004											ICP MS 0.01	ICP MS <0.03	ICP MS <0.5	HE <5	ICP MS <0.5	THE <0.001	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
ICP MS <0.04	ICP MS 0.2	ICP MS <0.003	ICP MS <0.004	ICP MS <0.004	ICP MS 0.04	ICP MS <0.05	ICP MS 0.1	ICP MS <0.03	ICP MS <0.01	ICP MS 0.03	ICP MS 0.01	ICP MS <0.007	ICP MS <0.01	ICP MS <0.006	ICP MS <0.007	ICP MS <0.007	THE <0.001	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
ICP MS <0.007	ICP MS 0.05	ICP MS <0.007	ICP MS <0.01	ICP MS <2.5	ICP MS <0.03	THE <0.001	ICP MS <0.01	ICP MS <0.009	ICP MS <0.01	ICP MS <0.01	основа	ICP MS <0.01	ICP MS <0.03	ICP MS <0.01	ICP MS <0.03	ICP MS <0.01	THE <0.001	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
ICP MS <0.01	ICP MS <0.01	ICP MS <0.01	ICP MS <0.07	ICP MS <2.5	ICP MS <0.1	ICP MS <0.06	ICP MS <0.06	ICP MS <0.04	ICP MS <0.1	ICP MS <0.03	THE <1	ICP MS <0.09	ICP MS <0.04	ICP MS <0.04	THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	
THE <0.001	THE <0.001	THE <0.001	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
<	LOD			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
NA	Not available			ICP MS <0.01	ICP MS <0.01	ICP MS <0.04	THE <0.001	ICP MS <0.04	ICP MS <0.03	ICP MS <0.06	ICP MS <0.01	ICP MS <0.06	ICP MS <0.01	ICP MS <0.04	ICP MS <0.03	ICP MS <0.04	ICP MS <0.03	
				Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	
				ICP MS <0.03	THE <0.001	ICP MS <0.03	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	

Be	← Element
ICP MS	← Method
<0.001	← Value, ppm

Рисунок 31 – Сведения о примесном составе материала ЭС Cd высокой чистоты

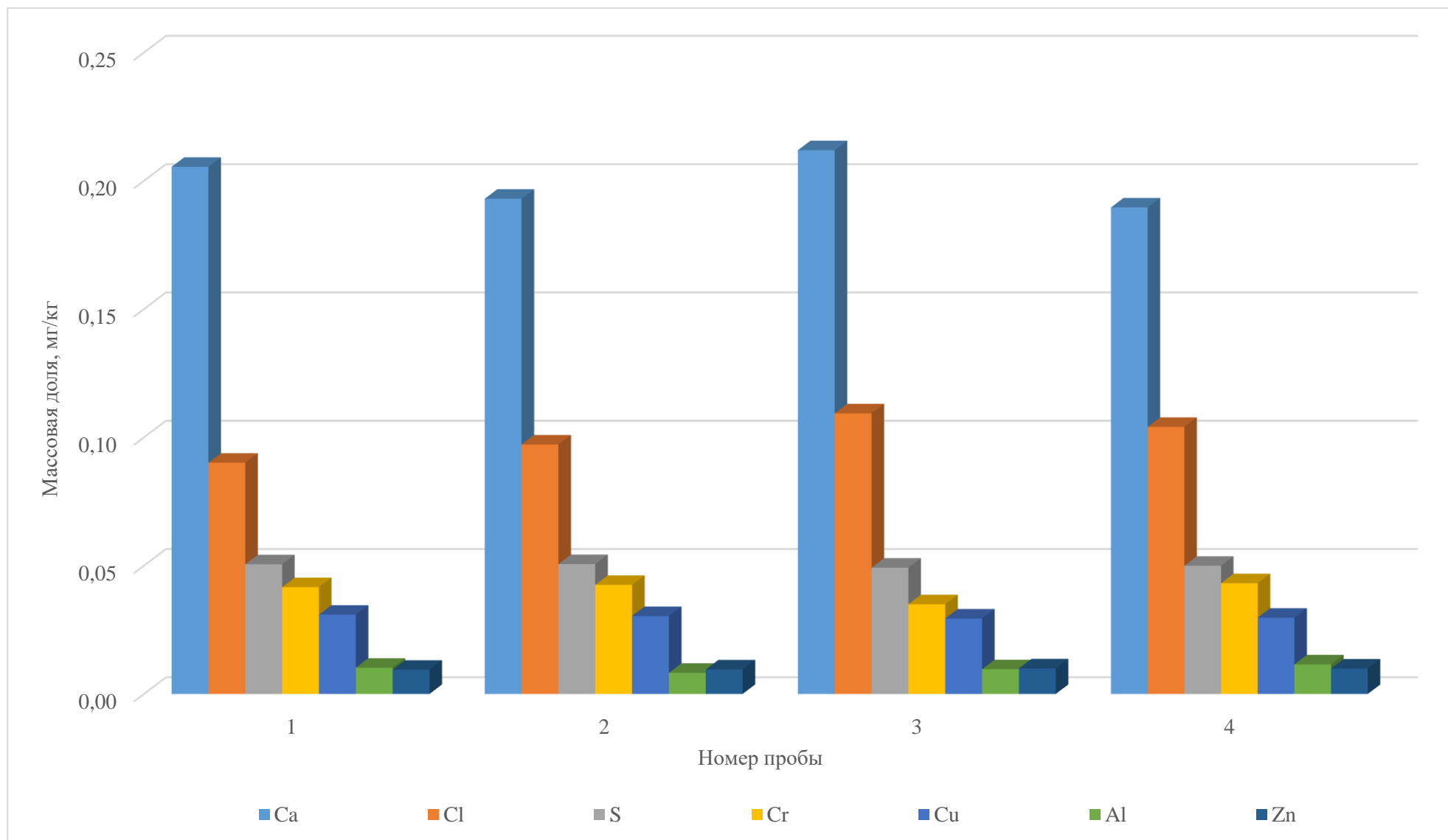


Рисунок 32 – Однородность примесного состава ЭС Cd высокой чистоты

МДОК определена на основании следующих данных:

- Определено содержание элементов – **91**;
- В виде результатов измерений(n) – **7**;
- В виде пределов обнаружения (r) – **84**;
- Суммарное содержание обнаруженных примесей ($\sum x_i$) – **0,000044 %**;
- Сумма пределов обнаружения ($\sum y_j$) – **0,007357 %**;
- Стандартная неопределенность от неоднородности – **0,000010 %**.

Из этого оценены массовая доля основного компонента по формуле (28) и ее расширенная неопределенность по формуле (29). Результаты представлены в таблице 34.

Таблица 34 – Характеристики точности ЭС кадмия высокой чистоты

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U(k=2, P=0,95)$, %
Массовая доля кадмия	99,9963	0,0035

3.3.9 Сводные результаты исследований эталонов сравнения

Обобщенные результаты исследований по разработке эталонов сравнения представлены в таблице 35.

Таблица 35 – Характеристики разработанных эталонов сравнения

Элемент	w, %	Сумма x_i , %	Сумма y_j , %	u_h , %	$U(k=2, P=0,95)$, %
V	99,9377	0,0554	0,0138	0,0016	0,0084
Cr	99,9875	0,0040	0,0171	0,0004	0,0074
Mn	99,7686	0,2274	0,0081	0,0208	0,0422
Fe	99,9636	0,0358	0,0013	0,0045	0,0094
Co	99,9823	0,0154	0,0047	0,0013	0,0033
Ni	99,9779	0,0191	0,0061	0,0010	0,0055
Cu	99,9919	0,0068	0,0025	0,0002	0,0016
Zn	99,9921	0,0070	0,0017	0,0003	0,0013
Cd	99,9956	0,0001	0,0087	0,0001	0,0053

Сведения о разработанных эталонах сравнения занесены в электронную базу данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ» [14], где им присвоены регистрационные номера в зависимости от категории чистого вещества в соответствии с классификацией МБМВ [89]. Также в этой базе данных есть ссылки на паспорта зарегистрированных ЭС.

Из представленных эталонов сравнения только для Mn расширенная неопределенность превышает 0,01 %, что обусловлено как раз его чистотой. Зависимость расширенной

неопределенности МДОК от чистоты металла (рисунок 33) имеет явную корреляцию и показывает, что для достижения целевой неопределённости 0,01 % МДОК должна быть более 99,9 %.

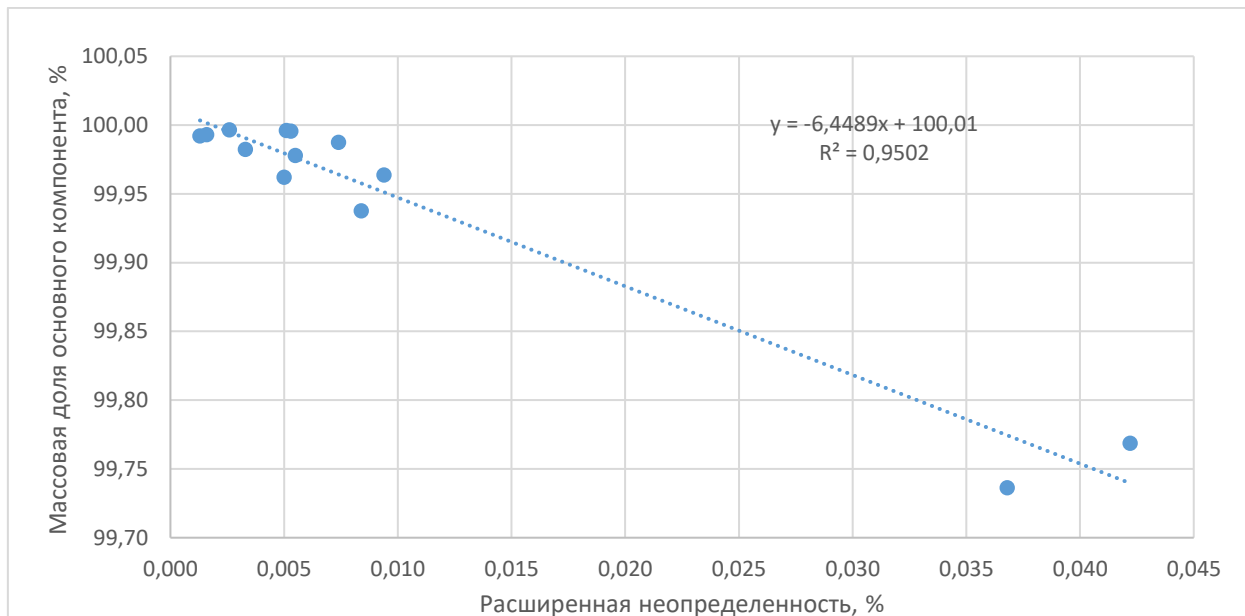


Рисунок 33 – Зависимость расширенной неопределенности ($k=2$, $P=0,95$) от МДОК

На практике вещества такой чистоты не всегда целесообразно применять для хранения и передачи единицы массовой доли. В этом примере для Mn ($99,77 \pm 0,04$) % основной примесью является кислород $\sim 0,2$ %, который не мешает при гравиметрическом приготовлении раствора, если процедура очистки поверхности хорошо стандартизована и каждый раз воспроизводится одинаково. Тогда можно предположить, что при переводе в раствор не будут накапливаться металлические примеси, которые могут негативно сказаться при передаче единицы от раствора эталона сравнения стандартному образцу посредством атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой

Выводы по главе 3

Разработан документ МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах», в котором сформулированы принципы исследований эталонов сравнения, исходя из целевой неопределенности, и основные критерии выбора и подготовки чистых веществ для использования в различных метрологических работах. Таким образом, унифицированы подходы по оценке массовой доли основного компонента и связанной с ней расширенной неопределенности для эталонов сравнения.

Разработано «Положение о Базе данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ», в котором установлены общие требования к эталонам сравнения, к их разработке, назначению и применению.

Описан алгоритм расчета неопределенности от неоднородности массовой доли основного компонента по результатам измерений примесей, который заключается в том, что на первом этапе проводится оценка неопределенности от неоднородности не менее $2/3$ от суммарной массовой доли обнаруженных примесей в соответствии с ISO Guide 35, на втором этапе оценивается неопределенность от неоднородности для суммы индивидуальных исследованных обнаруженных примесей, а на третьем этапе вычисляется неопределенность для массовой доли основного компонента с учетом массовой доли исследуемых обнаруженных примесей к сумме массовых долей обнаруженных и необнаруженных примесей.

Разработаны 9 эталонов сравнения в виде чистых металлов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий) с аттестованной массовой долей основного компонента по схеме «100 % минус сумма примесей» с расширенной неопределенностью ($k=2$, $P=0,95$) не хуже 0,01 % (за исключением Mn высокой чистоты).

4 Разработка стандартных образцов растворов элементов

4.1 Метод характеристики

Специалисты NIST в 2001 г разработали методику компаративных измерений сигналов от таких растворов с использованием внутреннего стандарта [25,26]. Эту методику они предложили использовать при сертификации CRM растворов химических элементов. Основной прослеживаемости при этом выступают стандартные образцы SRM NIST серии 3100 [90], которые представляют собой кислотные растворы химических элементов с номинальной массовой долей 10000 мг л^{-1} с относительной расширенной неопределенностью (0,1-0,3) %. Аттестованное значение SRM NIST серии 3100 само по себе получено как среднее взвешенное результатов гравиметрического приготовления раствора из высокочистого соединения с установленным содержанием основного компонента и результатов анализа методом АЭС-ИСП с калибровкой по четырем независимо приготовленным «первичным стандартам» (в оригинале: *four primary standards*) из высокочистого соединения с установленным содержанием основного компонента [91].

На этой основе для реализации схемы обеспечения прослеживаемости, предложенной в п. 1.4 рисунок 7, выбран метод характеристики разработанных стандартных образцов путем сравнения раствора стандартного образца с раствором эталона сравнения с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Для это необходимо на первом этапе оценить метрологические характеристики растворов эталонов сравнения, на втором этапе провести анализ уравнения измерений, а на третьем этапе – оценить метрологические характеристики стандартных образцов.

4.1.1 Оценка метрологических характеристик растворов эталонов сравнения

Метрологические характеристики растворов ЭС оценены по экспериментально расчетной процедуре. Перед приготовлением растворов проведена очистка поверхности навесок ЭС в тех же кислотах, в которых в последующем проведено растворение. Все кислоты предварительно подвергали дополнительной очистке методом суббойлерной дистилляции (Berghof Products + Instruments GmbH, distillacid BSB-939-IR).

Навески ЭС после очистки промывались деионизованной водой и сушились сначала в токе аргона, а затем в атмосфере аргона в эксикаторе. Затем навески взвешивали на весах первого специального класса точности (Mettler-Toledo AG, XP205) и фиксировали массу с точностью до 4 знака в дробной части. Растворение навесок проводили в смеси кислот (смесь зависит от ЭС) в фторопластовых автоклавах при нагревании не более чем до

80 °С. Раствор количественно переносили в предварительно затаренную полипропиленовую колбу и доводили до определенной массы (5-10) % раствором азотной кислоты. Раствор перемешивали и взвешивали на весах первого специального класса точности (A&D Company Ltd., GX-1000) и фиксировали массу с точностью до 3 знака в дробной части. Аналогичным образом готовили холостой раствор (бланк).

Для оценки поправки на выталкивающую силу воздуха во время взвешиваний проводили измерения атмосферного давления (MKS Instruments, Baratron 690A13TRA), температуры и относительной влажности воздуха (CENTER Technology Corp., CENTER 313). Плотность материала эталона сравнения либо принимали равной справочной величине со стандартной неопределенностью 500 кг/м³, либо определяли пикнометрически (Thermo Fisher Scientific S.p.A., Pycnomatic ATC). Плотность раствора определяли либо пикнометрически, либо с помощью автоматического плотномера (Термекс, ВИП-2МР).

Уравнение измерений массовой доли компонента в растворе эталона сравнения

$$w_1 = K_{stab} \cdot K_{homo} \cdot K_{evap} \cdot \left(w_{blank} + \frac{m_n \cdot w \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} - 1 \right)}{m_r \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_n} - 1 \right)} \right), \quad (55)$$

где K_{stab} , K_{homo} , K_{evap} – коэффициенты, связанные с временной стабильностью, с однородностью и с возможным испарением раствора эталона сравнения в процессе приготовления соответственно (в расчетах принимаются равными 1, а их неопределенности устанавливаются экспериментально);

w_{blank} – массовая доля компонента в бланке (определяется методом МС-ИСП), %;

m_n – масса навески эталона сравнения, г;

m_r – масса раствора эталона сравнения, г;

w – массовая доля основного компонента в исходном материале, %;

ρ_a , ρ_r , ρ_n – плотности воздуха, раствора и эталона сравнения соответственно, кг/м³.

Типичный бюджет неопределенности массовой доли компонента в растворе эталона сравнения представлен в таблице 36.

Таблица 36 – Бюджет неопределенности массовой доли компонента в растворе эталона сравнения меди высокой чистоты

Источник		Значение	u	Единица величины	c	$u \cdot c$	$u \cdot c, \%$
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в исходном материале	w	999,940	0,060	%	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	12,7
Масса навески	m_n	1,0019	0,0002	г	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	42,1
Масса раствора	m_r	1000,901	0,002	г	$-1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,3

Источник		Значение	<i>u</i>	Единица величины	<i>c</i>	<i>u·c</i>	<i>u·c, %</i>
Описание	Обозначение						
Плотность воздуха	ρ_a	1,1336	0,0079	кг/м ³	$-8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	1,5
Плотность исходного материала	ρ_n	8920	500	кг/м ³	$-1,4 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	1,5
Плотность раствора	ρ_r	1017	5	кг/м ³	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	1,2
Массовая доля компонента в бланке	w_0	0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	10,5
Возможная неоднородность раствора	K_{homo}	1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,1
Стабильность раствора	K_{stab}	1	$3,3 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$3,3 \cdot 10^{-5}$	7,0
Возможное испарение раствора	K_{evap}	1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	‰	1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	21,1
Массовая доля в растворе	w_1	0,99995		‰			
Суммарная стандартная неопределенность	$u_c(w_1)$	0,00024		‰			
Расширенная неопределенность (k=2, P=0,95)	$U(w_1)$	0,00048		‰			

4.1.2 Уточнение модели компаративных измерений

Уравнение измерений в [26] основано на точном соответствии сравниваемых растворов. Его можно записать в виде

$$w_2 \cdot \frac{m_{Sample.2}}{m_{IntSt.2}} \cdot \frac{I_{IntSt.2}}{I_{Analyte.2}} = w_1 \cdot \frac{m_{Sample.1}}{m_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.1}}{I_{Analyte.1}}, \quad (56)$$

где w_2 – массовая доля компонента в материале стандартного образца, ‰;
 $m_{Sample.1}$ – масса раствора эталона сравнения, г;
 $m_{Sample.2}$ – масса раствора стандартного образца, г;
 $m_{IntSt.1}$ – масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, г;
 $m_{IntSt.2}$ – масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца, г;
 $I_{Analyte.1}, I_{Analyte.2}$ – интенсивности эмиссии компонента в растворе эталона сравнения и стандартного образца соответственно, мВ·нм;
 $I_{IntSt.1}$ – интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, мВ·нм;
 $I_{IntSt.2}$ – интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, мВ·нм.

Равенство справедливо как раз при точном соответствии сравниваемых растворов. Однако на практике такого добиться практически невозможно [92]. Процедура измерений предполагает, что изначально сравниваемые растворы идентичны в плане матрицы и содержания анализируемого компонента (аналита). Для измерений одинаковые аликвоты этих растворов (по четыре аликвоты каждого) смешиваются с одинаковым количеством раствора внутреннего стандарта и разбавляются до определённой массы.

Во-первых, материал СО может быть не таким чистым как ЭС, и, следовательно, необходимо учитывать относительную вариацию массовой доли аналита в растворе СО как минимум на $\pm 0,1$ %. Во-вторых, необходимо учитывать, что соотношение аналита и внутреннего стандарта при разбавлении могут отличаться на ± 1 % относительно друг друга. И последнее – разбавление тоже может отличаться на ± 1 %.

Чтобы учесть эти влияния и уравновесить тождество (56), введен корректирующий коэффициент, а само уравнение теперь можно записать в виде

$$w_2 = w_1 \cdot \frac{m_{Sample.1}}{m_{Sample.2}} \cdot \frac{m_{IntSt.2}}{m_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{Analyte.2}}{I_{Analyte.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.1}}{I_{IntSt.2}} \cdot K. \quad (57)$$

или если выразить К, то

$$K = \frac{w_2}{w_1} \cdot \frac{m_{Sample.2}}{m_{Sample.1}} \cdot \frac{m_{IntSt.1}}{m_{IntSt.2}} \cdot \frac{I_{Analyte.1}}{I_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.2}}{I_{Analyte.2}} + \varepsilon. \quad (58)$$

В идеальном случае, когда первые три отношения в уравнении (58) равны 1, четвертое и пятое будут стремиться к 1 со стандартным отклонением, близким к инструментальному шуму. Ошибка ε при этом будет стремиться к 0 с тем же самым стандартным отклонением. Из этого следует, что ошибка может быть значимой, если превышает стандартное отклонение в три раза по 3σ -критерию. Однако провести «идеальный» эксперимент технически невозможно, и поэтому в качестве выходной величины факторного эксперимента принято отклонение от 1 отношения массовых долей сравниваемых растворов. При этом в качестве предела, при котором можно считать, что отклонения в параметрах проведения измерений находятся в допустимых пределах, выбрана величина относительной стандартной неопределенности массовой доли аналита в растворе эталона сравнения.

$$\left| \frac{w_1}{w_2} - 1 \right| \leq 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \frac{u_c(w_1)}{w_1}}. \quad (59)$$

Исходя из того, что варьирование первого и второго отношения в тождестве (58) это, по сути, одно и то же, для эксперимента были использованы гомогенные растворы эталонов сравнения. Каждый раствор был разделен на две части, первая была использована с параметрами w_1 , вторая с параметрами w_2 , как раствор стандартного образца с неизвестным значением массовой доли аналита, так чтобы априори $w_1/w_2 = 1$. Тогда, варьируя входные параметры (массы растворов с внутренним стандартом), можно оценить, насколько могут отличаться растворы, чтобы неравенство (59) оставалось верным.

Для измерений было приготовлено 5 растворов w_2 с параметрами, близкими к оптимальными и 5 растворов w_1 :

– первый с параметрами, близкими к оптимальным;

- второй с массой аналита, большей на 20 % от оптимальной;
- третий с массой аналита, меньшей на 20 % от оптимальной;
- четвертый с массой внутреннего стандарта больше на 20 % от оптимальной;
- пятый с массой внутреннего стандарта меньше на 20 % от оптимальной.

Из исследуемых стандартных образцов эксперимент со стандартным образцом раствора цинка проявил наиболее высокую чувствительность к отклонениям параметров эксперимента от оптимальных значений. Поэтому результаты факторного эксперимента приняты и для остальных в качестве «оценки сверху». Результаты измерений и расчетов представлены в таблице 37.

Таблица 37 – Результаты факторного эксперимента для определения допустимых отклонений параметров приготовления растворов аналита и внутреннего стандарта при проведении компаративных измерений

Источник		Значение				
Описание	Обозначение					
Массовая доля цинка в растворе эталона сравнения	w_1	999,95	999,95	999,95	999,95	999,95
Масса раствора эталона сравнения	$m_{Sample.1}$	2,5017	2,9984	2,0004	2,4984	2,5004
Масса раствора стандартного образца	$m_{Sample.2}$	2,5012	2,5003	2,4983	2,5005	2,5012
Масса внутреннего стандарта (Sc) в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt.1}$	19,9981	19,9989	20,0004	24,0002	15,9989
Масса внутреннего стандарта (Sc) в растворе стандартного образца	$m_{IntSt.2}$	20,0002	20,0005	19,9988	20,0007	20,0003
Интенсивность Zn (202,548 нм) в растворе эталона сравнения	$I_{Analyte.1}$	1 000 405	1 201 585	842 638	1 009 382	1 060 707
Интенсивность эмиссии Zn (202,548 нм) в растворе стандартного образца	$I_{Analyte.2}$	1 000 054	1 000 091	1 040 449	1 001 111	1 069 284
Интенсивность эмиссии Sc (361,383 нм) в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.1}$	1 000 071	999 988	1 070 151	1 279 926	822 670
Интенсивность эмиссии Sc (361,383 нм) в растворе стандартного образца	$I_{IntSt.2}$	999 922	999 969	1 056 030	1 058 822	1 034 063
Результат измерений массовой доли цинка в растворе стандартного образца	w_2	1000,05	998,17	1001,76	998,23	1002,22

Из этой таблицы видно, что увеличение массы как аналита, так и внутреннего стандарта приводит к заниженным результатам измерений, в то время как уменьшение этих масс приводит к завышенным результатам.

На основании этих данных эмпирически установлено, что при соблюдении условий приготовления растворов, таким образом, чтобы относительные интенсивности ($I_{IntSt}/I_{Analyte}$) сравниваемых растворов не отличались более чем на 5 %, корректирующий

коэффициент можно принять равным 1, а его стандартная неопределенность будет зависеть от соотношения относительных интенсивностей сравниваемых растворов

$$u_c(K) = \left| \frac{I_{Analyte.1}}{I_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.2}}{I_{Analyte.2}} - 1 \right| \cdot 0.015. \quad (60)$$

4.2 Оценка стабильности стандартных образцов

Ввиду того, что разработанные стандартные образцы предполагается применять для изготовления мультиэлементных растворов, накопление сторонних примесей из упаковки СО должно быть минимальным. По этой причине выбрана упаковка не в виде запаянных стеклянных ампул, а из относительно инертного материала – полиэтилена высокого давления (HDPE).

В предположении того, что массовая доля аналита должна возрастать с течением времени из-за равномерной транспирации растворителя из тары, эксперимент по оценке стабильности был построен таким образом, что часть образцов хранилась в условиях искусственного старения, а другая в нормальных условиях. Использовались растворы V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Cd в фоне различных кислот (HNO_3 – 5 %; HNO_3 – 10 %; HCl – 3 %; HCl – 7 %; $1\text{HNO}_3:2\text{HCl}$ – 5 %), разлитые в различные полимерные банки с завинчивающимися крышками. Для оценки скорости транспирации банки периодически взвешивали и оценивали относительную потерю массы. В качестве наиболее показательного примера на рисунке 34 представлены результаты исследований относительной потери массы из HDPE банок Nalgine вместимостью 125 см^3 для раствора никеля с номинальной массовой долей 1000 млн^{-1} в фоне 10 % азотной кислоты. В банках с этим раствором относительная потеря массы была самая значительная и составила в среднем 0,14 % за 800 дней при температуре $(22 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$. При этом в других HDPE банках Nalgine этот показатель составил от 0,10 до 0,13 % в тех же условиях. По всей видимости, это можно объяснить тем, что материал банок подвергался окислению 10 % азотной кислотой и стал более хрупким. Показательно, что наибольшая потеря массы наблюдалась в банках с наиболее концентрированной азотной кислотой. Для сравнения подобные эксперименты были проведены с банками из полипропилена и полиэтилена низкого давления, однако были прекращены после 90 дней, т.к. относительная потеря массы к этому моменту уже составила порядка 0,05 %, что в 5 раз больше, чем для HDPE банок.

Также на рисунке 34 приведены результаты для банок, которые хранились в термостате при температуре $(35 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$, и результаты для банок, дополнительно упакованных в металлизированную пленку, которые хранились в этих же условиях.

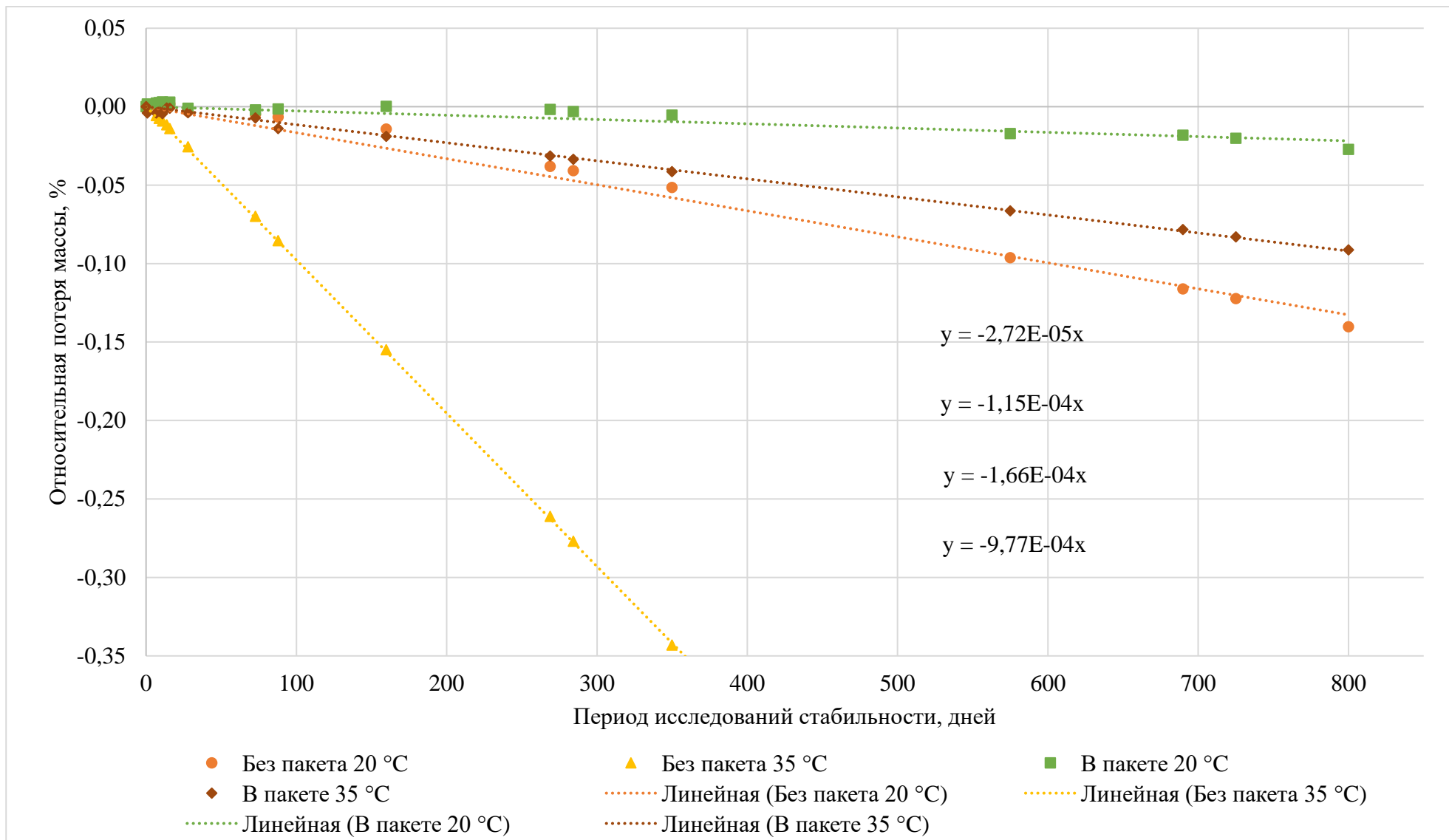


Рисунок 34 – Оценка стабильности растворов в банках Nalgine вместимостью 125 см³

Обработка результатов измерений произведена методом наименьших квадратов, исходя из линейной модели поведения объектов

$$y = b \cdot x, \quad (61)$$

где y – результаты измерений относительной потери массы, %;

x – период исследования, дней;

b – скорость транспирации, %/день.

Скорость транспирации и связанная стандартная неопределенность найдены по формулам:

$$b = \frac{\sum_{p=1}^P x_p \cdot y_p}{\sum_{p=1}^P x_p^2}, \quad (62)$$

$$ub = \sqrt{\frac{1}{P-1} \cdot \sum_{p=1}^P (b \cdot x_p - y_p)^2 / \sum_{p=1}^P y_p^2}, \quad (63)$$

где P – количество результатов определения относительной потери массы за весь период исследований;

y_p – результат определения относительной потери массы в p -й момент времени, %;

x_p – период проведения исследований от начала до p -го момента времени, дней.

Относительная стандартная неопределенность от нестабильности растворов химических элементов определена по формуле

$$u_{rel.stab} = \sqrt{(ub \cdot \tau \cdot 365)^2 + \left(\frac{b \cdot \tau \cdot 365}{\sqrt{3}}\right)^2}, \quad (64)$$

где τ – назначаемый срок годности, лет.

Результаты определения характеристик стабильности стандартных образцов для назначенного срока годности 2 года представлены в таблице 38.

Таблица 38 – Результаты исследования стабильности СО

Условия хранения	b , %/день	ub , %/день	$u_{rel.stab}$, %
Банки HDPE 125 см ³ при температуре $t_1=(22\pm 3)$ °С	$-1,73 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-6}$	0,073
Банки HDPE 125 см ³ при температуре $t_2=(35\pm 1)$ °С	$-9,77 \cdot 10^{-4}$	$7,35 \cdot 10^{-7}$	0,142
Банки HDPE 125 см ³ дополнительно упакованные в металлизированную пленку при температуре $t_1=(22\pm 3)$ °С	$-2,72 \cdot 10^{-5}$	$2,04 \cdot 10^{-6}$	0,012
Банки HDPE 125 см ³ дополнительно упакованные в металлизированную пленку при температуре $t_2=(35\pm 1)$ °С	$-1,15 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-6}$	0,048

Так же удалось установить коэффициент скорости транспирации, который обычно составляет от 2 до 4, т.е. согласно правилу Вант-Гоффа скорость реакции возрастает в (2-4) раза с увеличением температуры на каждые 10 °С. Основываясь на наклоне кривых при хранении банок в различных условиях, удалось установить, что коэффициент равен 3,2 по уравнению

$$\gamma = \left(\frac{b_2}{b_1}\right)^{10/(t_2-t_1)} \quad (65)$$

где b_1 и b_2 – скорости транспирации в нормальных условиях (при температуре t_1 , °С) и условиях искусственного старения (при температуре t_2 , °С), %/день.

Исходя из этого, был установлен предел транспирации, при котором справедлива установленная оценка неопределенности от нестабильности. Этот предел применяется при экспрессном контроле нестабильности следующих партий путем искусственного старения при температуре 60 °С в течение 5 дней. При этом относительная потеря массы стандартного образца не должна быть более 0,1 % или не более 0,02 %/день.

4.3 Оценка метрологических характеристик моноэлементных растворов

Оценку аттестованного значения получили по формуле (57), исходя из многократных измерений относительных интенсивностей аналита и внутреннего стандарта в растворах эталонов сравнения и растворах стандартных образцов (Perkin Elmer, Optima 7300 DV), чередуя измерения относительных интенсивностей в этих растворах. Для измерений использовали 4 независимо приготовленных раствора эталона сравнения и 4 экземпляра СО.

Оценку суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения получали по формуле

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_{stab}^2 + u_{homo}^2}, \quad (66)$$

где u_{char} – стандартная неопределенность от характеристики, млн⁻¹;

u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности, млн⁻¹;

u_{homo} – стандартная неопределенность от неоднородности, млн⁻¹.

Стандартную неопределенность от неоднородности оценивали в виде межэкземплярной неоднородности путем дисперсионного анализа по ISO Guide 35:2017 [88].

Стандартную неопределенность от нестабильности рассчитывали по формуле

$$u_{stab} = w_2 \cdot \frac{u_{rel.stab}}{100}. \quad (67)$$

Ввиду того, что величины интенсивностей выходных сигналов для аналита и внутреннего стандарта коррелированы как для раствора ЭС, так и для раствора СО, стандартную неопределенность от характеристики с учетом этих корреляций рассчитывали по формуле

$$u_{char} = \sqrt{\sum_{q=1}^Q (c_q \cdot u(x_q))^2 + u(I_{Analyte.1}) \cdot c(I_{Analyte.1}) \cdot u(I_{IntSt.1}) \cdot c(I_{IntSt.1}) \cdot r(I_{Analyte.1}; I_{IntSt.1}) + u(I_{Analyte.2}) \cdot c(I_{Analyte.2}) \cdot u(I_{IntSt.2}) \cdot c(I_{IntSt.2}) \cdot r(I_{Analyte.2}; I_{IntSt.2})} \quad (68)$$

где $u(x_q)$ – стандартная неопределенность q -й входной величины;

c_q – коэффициент чувствительности q -й входной величины (частная производная);

$r(I_{Analyte.1}; I_{IntSt.1})$ – коэффициент корреляции между результатами измерений интенсивности выходного сигнала для аналита и внутреннего стандарта в растворе ЭС;

$r(I_{Analyte.2}; I_{IntSt.2})$ – коэффициент корреляции между результатами измерений интенсивности выходного сигнала для аналита и внутреннего стандарта в растворе СО.

Типичный бюджет неопределенности массовой доли компонента (w_2) в материале стандартного образца моноэлементного раствора приведены в таблице 39.

Таблица 39 – Бюджет неопределенности измерений массовой доли меди в материале стандартного образца с учетом корреляций между величинами интенсивности эмиссии аналита Cu (327 нм) и внутреннего стандарта Mn (257 нм)

Источник		Значение	u	Ед. вел-ны	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в растворе эталона сравнения	w_1	999,95	0,24	млн ⁻¹	0,984	$5,6 \cdot 10^{-2}$	26,6
Масса раствора эталона сравнения	$m_{Sample.1}$	2,50443	0,0002	г	392,7	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,95
Масса раствора стандартного образца	$m_{Sample.2}$	2,50264	0,0002	г	-393,0	$6,2 \cdot 10^{-3}$	2,95
Масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt.1}$	21,386	0,0002	г	-45,99	$8,5 \cdot 10^{-5}$	0,04
Масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$m_{IntSt.2}$	20,771	0,0002	г	47,35	$9,0 \cdot 10^{-5}$	0,04
Интенсивность эмиссии компонента в растворе эталона сравнения	$I_{Analyte.1}$	1 676 733	437	мВ·нм	$-6 \cdot 10^{-4}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	31,3
Интенсивность эмиссии компонента в растворе стандартного образца	$I_{Analyte.2}$	1 696 505	426	мВ·нм	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	29,1
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.1}$	1 692 712	348	мВ·нм	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	19,5
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.2}$	1 692 323	464	мВ·нм	$-6 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	34,7

Источник		Значение	u	Ед. вел-ны	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений	K	1	$5,0 \cdot 10^{-5}$	1	983,6	$2,4 \cdot 10^{-3}$	4,62
Повторяемость	w_2	983,60	0,10	млн ⁻¹	1	$9,7 \cdot 10^{-3}$	4,62
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$r(I_{Analyte.1}; I_{IntSt.1})$	0,998	$1,5 \cdot 10^5$	1	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-5,2 \cdot 10^{-2}$	-24,7
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$r(I_{Analyte.2}; I_{IntSt.2})$	0,999	$2,0 \cdot 10^5$	1	$-3 \cdot 10^{-7}$	$-6,6 \cdot 10^{-2}$	-31,7
Стандартная неопределенность типа А	u_A	0,3627		млн ⁻¹			
Стандартная неопределенность типа В	u_B	0,2658		млн ⁻¹			
Суммарная стандартная неопределенность от характеристики	u_{char}	0,45		млн ⁻¹			
Расширенная неопределенность ($k=2, P=0,95$)	$U(w_2)$	0,90		млн ⁻¹			

Для улучшения потребительских свойств, помимо массовой доли аналита в разрабатываемых стандартных образцах аттестована массовая концентрация аналита (C , мг/дм³), которая получена по формуле

$$C = w_2 \cdot \rho, \quad (69)$$

где ρ – плотность стандартного образца раствора металла, кг/дм³.

Это дает выбор потребителю между точностью гравиметрического и скоростью волюмометрического разбавления стандартного образца для приготовления калибровочных растворов. При этом в неопределенность аттестованного значения массовой концентрации включены возможные вариации плотности раствора в диапазоне температур $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$.

Таким образом, оценка метрологических характеристик СО моноэлементных растворов металлов включает в себя:

- определение аттестованного значения путем передачи единицы массовой доли компонента от эталона сравнения методом АЭС-ИСП путем компаративных измерений с внутренним стандартом;
- определение межэкземплярной неоднородности партии СО;
- определение стабильности или подтверждение установленной стабильности;
- определение плотности СО.

Диаграмма причинно-следственной связи, представленная на рисунке 35, демонстрирует источники неопределенности аттестованного значения СО.

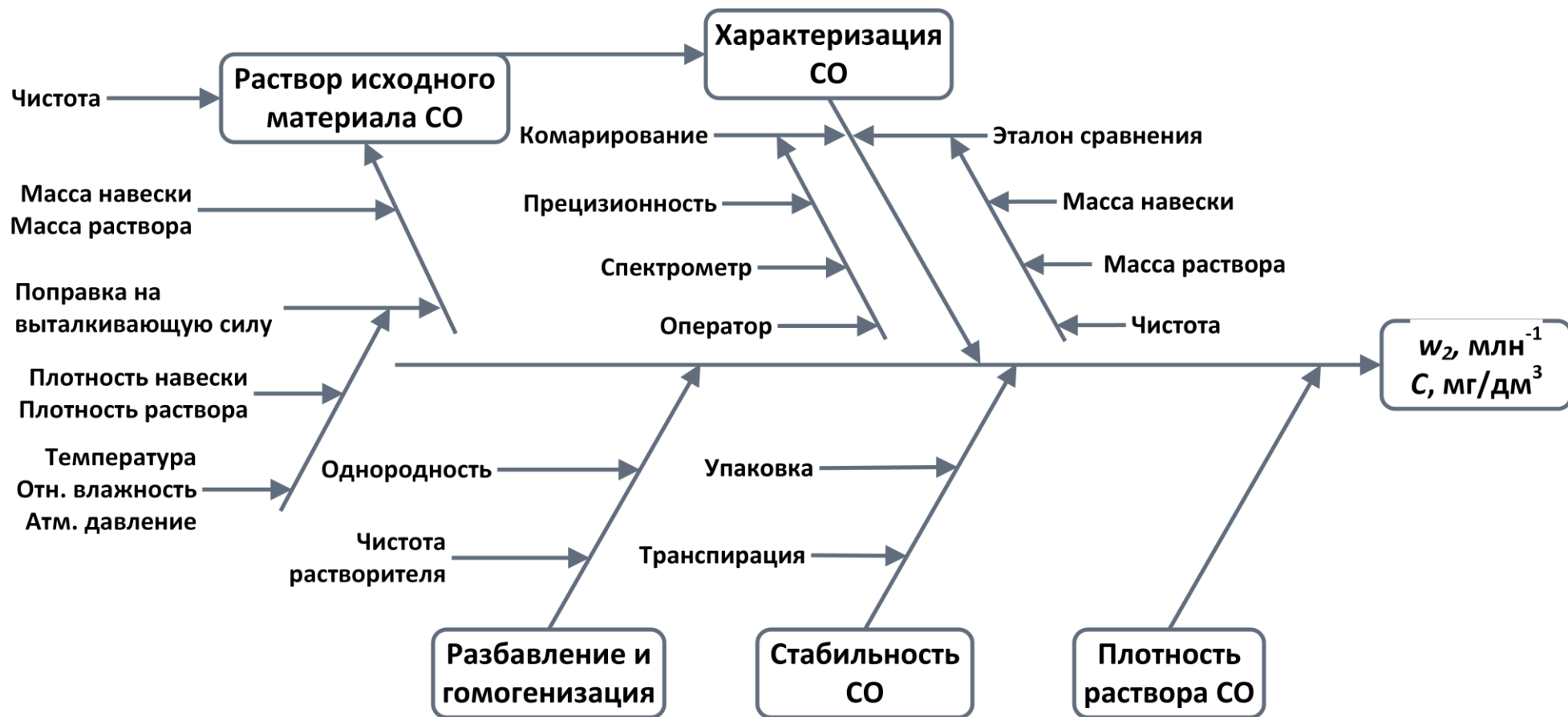


Рисунок 35 – Причинно-следственная связь аттестованного значения содержания компонента в СО растворов металлов

4.3.1 Стандартный образец состава раствора меди

Результаты исследований СО представлены в таблице 40.

Таблица 40 – Результаты измерений содержания меди в СО (Cu-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,24	984,13	983,51	984,00	984,06	983,79
2	983,73	984,08	983,89	983,59	984,37	983,93
3	983,84	982,90	982,98	983,61	983,15	983,30
4	983,15	983,33	982,87	983,92	983,21	983,30
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						983,6
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0168
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1000,1
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,29
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,57

4.3.2 Стандартный образец состава раствора железа

Результаты исследований СО представлены в таблице 41.

Таблица 41 – Результаты измерений содержания железа в СО (Fe-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,09	983,46	983,17	984,70	983,99	983,68
2	984,78	984,19	984,15	984,27	983,55	984,19
3	983,21	983,13	983,26	984,08	984,19	983,57
4	983,97	983,33	984,11	984,35	984,25	984,00
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						983,9
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0165
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1000,1
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,16
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,55

4.3.3 Стандартный образец состава раствора кобальта

Результаты исследований СО представлены в таблице 42.

Таблица 42 – Результаты измерений содержания кобальта в СО (Со-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	984,22	983,24	982,98	982,85	984,10	983,48
2	983,24	983,21	983,81	983,84	984,40	983,70
3	983,92	983,87	984,25	984,11	983,76	983,98
4	983,95	984,31	983,84	983,38	982,95	983,69
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						983,7
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0168
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1000,2
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,15
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,59

4.3.4 Стандартный образец состава раствора марганца

Результаты исследований СО представлены в таблице 43.

Таблица 43 – Результаты измерений содержания марганца в СО (Mn-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,72	983,44	984,27	983,98	983,76	983,83
2	983,65	983,60	983,87	984,02	983,80	983,79
3	984,03	983,48	983,70	984,01	984,44	983,93
4	983,94	982,78	982,63	983,82	983,85	983,40
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						983,7
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0164
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						999,8
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,14
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,57

4.3.5 Стандартный образец состава раствора хрома

Результаты исследований СО представлены в таблице 44.

Таблица 44 – Результаты измерений содержания хрома в СО (Cr-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,77	983,26	984,34	984,71	983,65	983,95
2	983,68	984,39	984,19	984,40	984,22	984,17
3	983,86	982,84	983,88	984,17	984,13	983,78
4	985,27	983,71	982,96	984,89	983,64	984,09
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						984,0
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						2,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0164
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0024
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1000,1
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						3,6
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,19
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,54

4.3.6 Стандартный образец состава раствора ванадия

Результаты исследований СО представлены в таблице 45.

Таблица 45 – Результаты измерений содержания ванадия в СО (V-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	984,54	983,23	985,18	983,92	984,64	984,30
2	984,32	984,76	984,43	984,91	983,57	984,40
3	984,16	983,73	984,52	983,57	984,54	984,10
4	984,07	985,13	984,62	984,14	984,23	984,44
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						984,3
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						3,6
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0159
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0020
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1 000,0
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						5,4
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						1,28
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,70

4.3.7 Стандартный образец состава раствора никеля

Результаты исследований СО представлены в таблице 46.

Таблица 46 – Результаты измерений содержания никеля в СО (Ni-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	987,58	987,21	988,18	987,75	987,63	987,67
2	989,06	988,92	988,59	987,72	987,16	988,29
3	987,85	988,06	987,74	988,35	988,33	988,07
4	987,36	987,23	987,69	988,47	987,97	987,74
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						987,9
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						3,7
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0119
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0018
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						999,7
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						5,2
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						1,22
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,70

4.3.8 Стандартный образец состава раствора цинка

Результаты исследований СО представлены в таблице 47.

Таблица 47 – Результаты измерений содержания цинка в СО (Zn-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	989,98	989,45	991,10	989,84	990,39	990,15
2	989,52	988,45	990,12	990,05	990,55	989,74
3	989,57	990,10	989,61	990,24	990,23	989,95
4	989,10	989,73	989,96	990,04	989,98	989,76
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						989,9
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						3,9
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0109
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0019
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1 000,7
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						5,4
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						1,32
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,70

4.3.9 Стандартный образец состава раствора кадмия

Результаты исследований СО представлены в таблице 48.

Таблица 48 – Результаты измерений содержания кадмия в СО (Cd-1000)

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение
	1	2	3	4	5	
1	983,87	984,64	984,67	984,29	984,62	984,42
2	984,41	984,07	984,68	984,81	984,23	984,44
3	985,01	985,03	984,34	985,14	984,35	984,77
4	984,22	984,59	984,14	984,47	985,13	984,51
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						984,5
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли (k=2; P=0,95), млн ⁻¹						3,3
Плотность стандартного образца, г/см ³						1,0159
Стандартная неопределенность плотности СО, г/см ³						0,0018
Аттестованное значение массовой концентрации, мг/дм ³						1 000,2
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой концентрации (k=2; P=0,95), мг/дм ³						4,9
Стандартная неопределенность от неоднородности, млн ⁻¹						0,83
Стандартная неопределенность от нестабильности, млн ⁻¹						0,69

По результатам исследований разработаны стандартные образцы девяти моноэлементных растворов, с относительной расширенной неопределенностью не более 0,5 % для аттестованного значения массовой доли и не более 0,7 % для аттестованного значения массовой концентрации. Проведены их испытания в целях утверждения типа. Для этого:

- разработаны технические задания;
- разработаны методики приготовления материала;
- разработаны описания типов стандартных образцов;
- подготовлены паспорта стандартных образцов;
- оформлены отчеты о разработке и этикетки стандартных образцов.

Комплекты документов успешно прошли экспертизу, и типы стандартных образцов утверждены приказами Росстандарта. Метрологические характеристики первых партий этих стандартных образцов с номинальным значением массовой концентрации 1000 мг/дм³ представлены в таблице 49.

Таблица 49 – Метрологические характеристики разработанных стандартных образцов

Элемент	№ ГСО	Массовая концентрация, мг/дм ³	$U_{rel} (k=2, P=0,95), \%$	Массовая доля, млн ⁻¹	$U_{rel} (k=2, P=0,95), \%$
V	11235-2018	1000,0	0,54	984,3	0,36
Cr	10946-2017	1000,1	0,36	984,0	0,23

Эле- мент	№ ГСО	Массовая кон- центрация, мг/дм ³	$U_{rel} (k=2,$ $P=0,95), \%$	Массовая доля, млн ⁻¹	$U_{rel} (k=2,$ $P=0,95), \%$
Mn	10954-2017	999,8	0,36	983,7	0,23
Fe	10938-2017	1000,1	0,36	983,9	0,23
Co	10950-2017	1000,2	0,36	983,7	0,24
Ni	11247-2018	999,7	0,52	987,9	0,38
Cu	10942-2017	1000,1	0,44	983,6	0,22
Zn	11243-2018	1 000,7	0,54	989,9	0,39
Cd	11255-2018	1 000,0	0,49	984,5	0,33

4.4 Разработка мультиэлементного стандартного образца

Для производства СО многоэлементного раствора очевидно, что одним из самых простых способов является смешение моноэлементных растворов с известным содержанием аналита. Для оценки неопределенности от приготовления смеси предложен подход, изложенный в ISO Guide 35:2017, основанный на применении средневзвешенных оценок [88], где содержание компонента в смеси определяется по формулам:

$$\bar{x}_i = \sum_{j=1}^N w_j \cdot x_{ij}, \quad (70)$$

$$w_j = m_j / \sum_{j=1}^N m_j, \quad (71)$$

где \bar{x}_i – средневзвешенная оценка содержания i -го компонента в смеси;

x_{ij} – содержание i -го компонента в j -ой составляющей смеси;

w_j – весовые коэффициенты;

m_j – масса j -ой составляющей смеси.

ISO Guide 35:2017 также предлагает формулу для оценки стандартной неопределенности от характеристики по процедуре гравиметрического приготовления бинарной смеси, для случая $N=2$.

Однако в рамках методологии GUM в работах [93,94] показано, что квадрат суммарной стандартной неопределенности выходной величины x_j можно представить для произвольного количества компонентов ($N < \infty$) в общем виде

$$u_{\bar{x}_i}^2 = \sum_{j=1}^N \left[m_j^2 \cdot u_{x_{ij}}^2 + (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 \cdot u_{m_j}^2 \right] / \left(\sum_{j=1}^N m_j \right)^2, \quad (72)$$

где $u_{x_{ij}}$ – стандартная неопределенность содержания i -го компонента в j -ой составляющей смеси;

u_{m_j} – стандартная неопределенность измерений массы j -ой составляющей смеси.

Для опробования предложенного подхода был приготовлен мультиэлементный СО, который представляет собой смесь моноэлементных растворов (ванадий, хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, кадмий) в матрице 5 % азотной кислоты (*blank*).

Исходные данные при приготовлении смеси представлены в таблице 50.

Таблица 50 – Данные при приготовлении смеси

Массовая доля в растворе, мг/кг										
Элемент	<i>раствор стандартного образца</i>									Бланк
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	
V	1001	0,071	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070	0,070
Cr	0,14	1000	0,13	0,094	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,090
Mn	0,045	0,045	1000	0,057	0,046	0,045	0,045	0,05	0,045	0,045
Fe	0,112	0,111	0,167	999	0,108	0,218	0,102	0,30	0,102	0,102
Co	0,021	0,021	0,0230	0,031	1000	0,024	0,021	0,021	0,021	0,021
Ni	0,135	0,1360	0,1370	0,141	0,175	1000	0,135	0,138	0,135	0,135
Cu	0,062	0,062	0,211	0,0631	0,066	0,062	1001	0,046	0,0010	0,062
Zn	0,005	0,0020	0,109	0,035	0,0010	0,005	0,004	1000	0,1120	0,111
Cd	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,019	0,199	1000	0,019
Масса раствора, г	9,9894	9,9998	10,0000	10,0011	10,0014	9,9938	9,9898	10,0004	10,0006	10,0754

Для оценки неопределенности массовой доли целевых компонентов в смеси по формуле (72) стандартная неопределенность измерений массы принята 0,0005 г и использованы оценки стандартных неопределенностей массовых долей компонентов, приведенные в таблице 51. Значения стандартных неопределенностей массовых долей основных компонентов в каждом из растворов приняты равными 0,1 %, т.е. без учета нестабильности, т.к. для смешения были использованы свежеприготовленные растворы.

Таблица 51 – Сведения о неопределенности исходных данных

Суммарная стандартная неопределенность массовой доли в растворе, мг/кг										
Элемент	<i>раствор стандартного образца</i>									Бланк
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	
V	1	0,000	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Cr	0,01	1	0,016	0,028	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,0045	0,005
Mn	0,0036	0,0036	1	0,011	0,0092	0,0036	0,0036	0,009	0,0036	0,004
Fe	0,0056	0,00555	0,008	1	0,016	0,013	0,0051	0,01	0,0051	0,005
Co	0,00168	0,00168	0,0046	0,005	1	0,004	0,00168	0,00168	0,00168	0,002
Ni	0,00675	0,0082	0,00685	0,00703	0,00875	1	0,00675	0,0069	0,00675	0,007
Cu	0,00496	0,00496	0,013	0,0050	0,006	0,00496	1	0,008	0,0002	0,005
Zn	0,00555	0,0003	0,007	0,010	0,0003	0,00555	0,00555	1	0,0067	0,006
Cd	0,00152	0,00152	0,00152	0,00152	0,00152	0,00152	0,00152	0,016	1	0,002

Для валидации предложенного подхода произведено моделирование методом Монте-Карло (ММС) [95] $1 \cdot 10^6$ оценок массовой доли каждого элемента. Входные величины смоделированы как нормально-распределенные с среднеквадратическим отклонением равным их суммарной стандартной неопределенности. Выходная величина имеет распределение близкое к нормальному с коэффициентом охвата около 1,96 (рисунок 36).

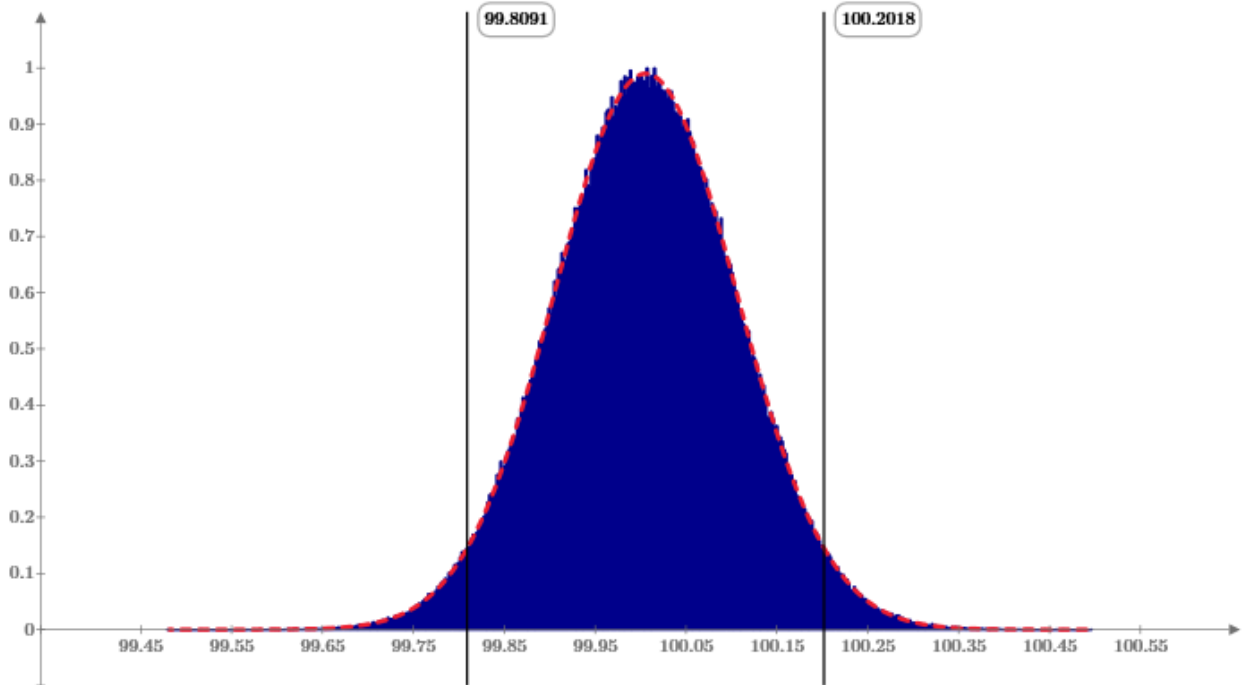


Рисунок 36 – Распределение выходной величины при моделировании ММС (по оси x – массовая доля, млн^{-1} ; по оси y – плотность вероятности (синяя гистограмма); красный пунктир – нормальное распределение; вертикальные отсечки – граничные значения при $P=0,95$)

Результаты представлены в таблице 52, где показаны результаты расчетов по формулам (70)-(71), усредненные данные полученные ММС и относительные отклонения этих оценок.

Таблица 52 – Результаты обработки

Элемент	Оценка ММС		Оценка по (70)-(71)		Относительные отклонения результатов	
	W, млн^{-1}	U, млн^{-1}	W, млн^{-1}	U, млн^{-1}	$\delta W, \%$	$\delta U, \%$
Cu	100,0098408	0,200462	100,0098578	0,199956752	$1,69785 \cdot 10^{-5}$	-0,25204201
Cr	100,036775	0,2007786	100,0369303	0,200243396	0,000155208	-0,26656413
Fe	99,9915292	0,2006416	99,99147791	0,200214825	$-5,1296 \cdot 10^{-5}$	-0,21270494
V	100,0055416	0,200302	100,0054547	0,199945401	$-8,6885 \cdot 10^{-5}$	-0,17803086
Co	99,9822666	0,200768	99,98240354	0,200156003	0,000136962	-0,30482800
Ni	100,0130788	0,2007424	100,0131538	0,200044727	$7,50212 \cdot 10^{-5}$	-0,34754619
Mn	99,9901002	0,2008064	99,99020344	0,200158038	0,000103252	-0,32287893
Zn	99,9908142	0,2007514	99,99087815	0,200161564	$6,3952 \cdot 10^{-5}$	-0,29381416
Cd	99,9895264	0,2005146	99,9895358	0,200160763	$9,40462 \cdot 10^{-6}$	-0,17646446

Сравнение показало совместимость полученных оценок и, следовательно, корректность средневзвешенных значений содержания компонентов в смеси и расчетов их стандартной неопределенности по (70)-(71). Вместе с тем показано, что наиболее существенным вкладом в неопределенность аттестованных значений вносит неопределенность массовых долей аттестуемых компонентов в их исходных растворах (относительный вклад более 90 %), которая характеризуется композицией составляющих гравиметрического приготовления растворов из чистых веществ, охарактеризованных по схеме 100 % минус сумма примесей, стабильностью этих растворов и результатами компаративных измерений методом высокоэффективной атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Тогда, если масса компонентов смеси определяется достаточно точно, во избежание потери точности конечных результатов, сумма примесей целевого элемента в компонентах смеси не должна значительно превышать значения стандартной неопределенности содержания целевого компонента в его основном растворе. При этом точность определения примесного состава является не существенной. В обратном случае, когда невозможно добиться минимального накопления примесей целевого компонента, необходимо, чтобы неопределенность суммарного содержания примесей не превышала $\frac{1}{2}$ значения стандартной неопределенности содержания целевого компонента в его основном растворе.

Оценки содержания компонентов, полученные по процедуре приготовления, подтверждены измерениями этих величин методом АЭС-ИСП ($x_l, L=2$).

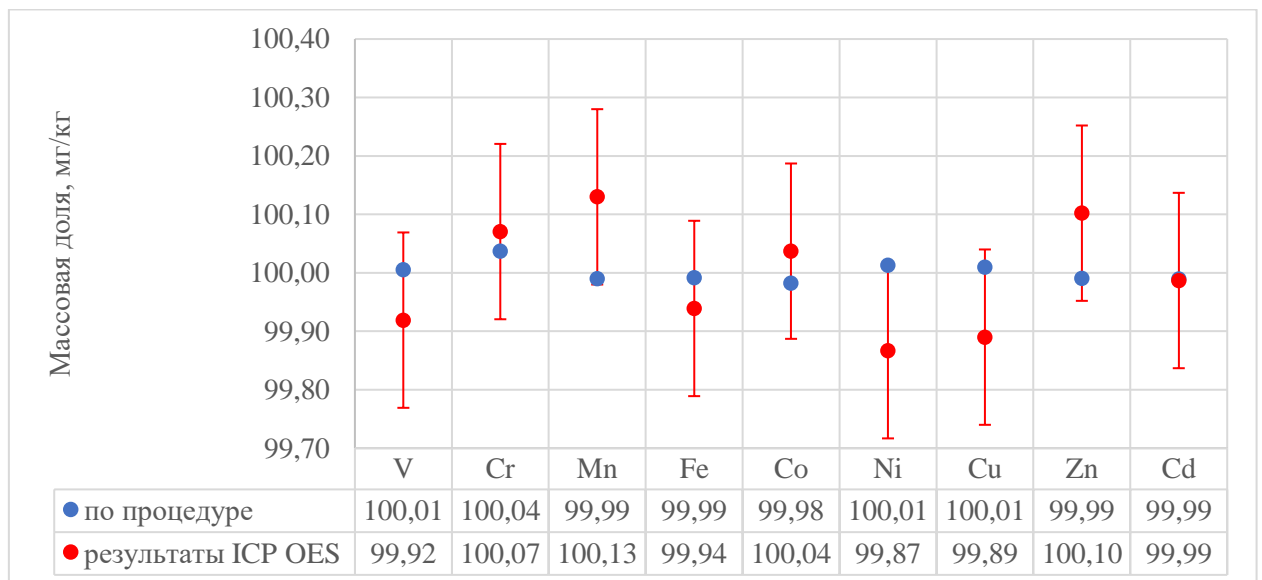


Рисунок 37 – Сравнение расчетных данных и результатов АЭС-ИСП

Для мультиэлементного СО также нормировано значение массовой концентрации на основании результатов измерений плотности. Для оценки точностных характеристик так

же были учтены неопределенности от нестабильности и от межэкземплярной неоднородности. Метрологические характеристики СО мультиэлементного раствора металлов представлены в таблице 53.

Таблица 53 – Метрологические характеристики СО мультиэлементного раствора металлов

Элемент		ω , мг/кг	Δ (P=0,95), мг/кг	U (k=2), мг/кг	C_{20} , мг/дм ³	Δ (P=0,95), мг/дм ³	U (k=2), мг/дм ³
Ванадий	V	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Хром	Cr	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Марганец	Mn	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Железо	Fe	99,0	$\pm 0,3$	0,3	100,1	$\pm 0,5$	0,5
Кобальт	Co	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Никель	Ni	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Медь	Cu	99,1	$\pm 0,3$	0,3	100,2	$\pm 0,5$	0,5
Цинк	Zn	99,0	$\pm 0,3$	0,3	100,1	$\pm 0,5$	0,5
Молибден	Mo	99,0	$\pm 0,3$	0,3	100,1	$\pm 0,5$	0,5
Кадмий	Cd	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7
Серебро	Ag	99,0	$\pm 0,5$	0,5	100,1	$\pm 0,7$	0,7

ω – аттестованное значение массовой доли; C_{20} – аттестованное значение массовой концентрации при (20 ± 3) °С;

Δ , U – границы абсолютной погрешности и расширенная неопределенность аттестованного значения соответственно.

Выводы по главе 4

Уточнена модель компаративных измерений путем экспериментальной оценки коэффициента, учитывающего отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений. Применение этого метода наряду с использованием эталонов сравнения позволило однозначно установить прослеживаемость и повысить точность характеристики стандартных образцов в (2-5) раз относительно существующих отечественных аналогов по п. 1.2.1.

Проведены экспериментальные исследования стабильности растворов элементов в полиэтиленовых бутылках в нормальных условиях и в условиях изохронного старения. Результаты этих исследований позволили установить предел транспирации, при котором справедлива установленная оценка неопределенности от нестабильности. Этот предел применяется при экспрессном контроле нестабильности следующих партий путем искусственного старения при температуре 60 °С в течение 5 дней. При этом относительная потеря массы стандартного образца не должна быть более 0,1 %.

Разработаны стандартные образцы девяти моноэлементных растворов, типы которых утверждены с относительной расширенной неопределенностью не более 0,5 % для аттестованного значения массовой доли и не более 0,7 % для аттестованного значения массовой концентрации. Типы этих стандартных образцов утверждены.

Разработан мультиэлементный стандартный образец на основе смешения моноэлементных с относительной расширенной неопределенностью не более 0,5 % для аттестованного значения массовой доли и не более 0,7 % для аттестованного значения массовой концентрации.

Подтверждена концепция схемы передачи единиц величин от эталонов сравнения как от прототипов моля к коммерческим стандартным образцам, которые могут применяться при рутинных измерениях, сохраняя требования к метрологической прослеживаемости.

5 Подтверждение измерительных и калибровочных возможностей

Разработка эталонов сравнения в виде чистых веществ началась в ФГУП «УНИИМ» еще до включения эталонной установки на основе масс-спектрометра в состав ГЭТ 176. На начальном этапе исследования проводились методами МС-ИСП и АЭС-ИСП реализованными в составе ГВЭТ 196-1 для участия в пилотных сличениях ССQM-P107.1 «Чистота цинка по отношению к шести определенным металлическим анализам», которые проводились вместе с ключевыми ССQM-K72 [96]. После успешного участия в этих пилотных сличениях и было принято решение начать работу по накоплению чистых веществ на базе лаборатории 251 ФГУП «УНИИМ» для изучения их чистоты косвенным способом и там, где возможно, с привлечением прямых методов.

Для подтверждения результатов исследований примесного состава чистых веществ в период с 2013 по 2019 гг. было принято участие в следующих международных сличениях:

- в области чистых веществ:
 - ССQM-P149 «Определение чистоты цинка, используемого в качестве первичного эталона для определения содержания цинка»;
 - КООМЕТ 645-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М0016 для определения чистоты меди»;
 - КООМЕТ 672-RU-15 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли железа в чистом железе»;
- в области растворов химических элементов:
 - ССQM-K143 «Сличение калибровочных растворов меди, приготовленных НМИ»;
- в области матричных веществ:
 - КООМЕТ 562-RU-12/650-RU-14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли металлов в металлургическом шлаке»;
 - КООМЕТ 618-RU-13 «Пилотные сличения в области элементного анализа состава сплавов на основе Ni».
 - ССQM-K128 «Измерения тяжелых металлов и олова в порошке кожи»;
 - ССQM-K145 «Основные и токсичные элементы в бычьей печени».

В сводном виде результаты ФГУП «УНИИМ» представлены на рисунке 38, где видно, что все результаты находятся в пределах $-1 \leq \delta \leq 1$, значение которого определяется по формуле

$$\delta = \frac{|x_i - x_{ref.i}|}{\sqrt{U^2(x_i) + U^2(x_{ref.i})}} \quad (73)$$

где x_i – результат УНИИМ;

$x_{ref.i}$ – опорное значение по результатам сличений;

$U^2(x_i)$ – квадрат расширенной неопределенности величины x_i ;

$U^2(x_{ref.i})$ – квадрат расширенной неопределенности величины $x_{ref.i}$.

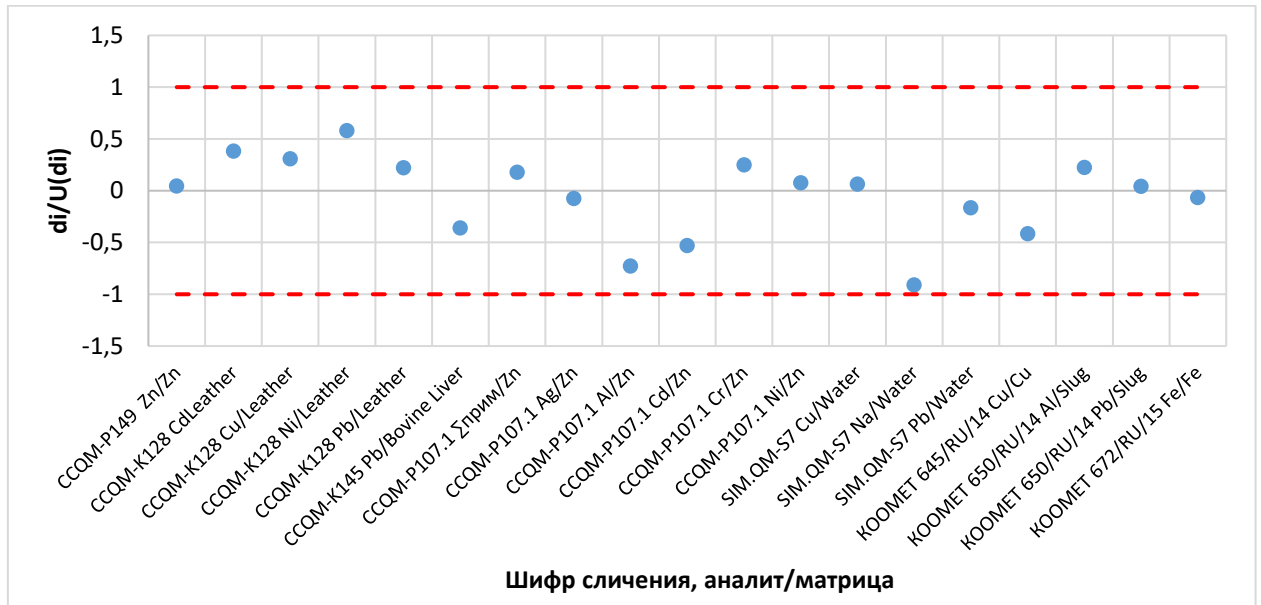


Рисунок 38 – Результаты международных сличений

Результаты международных сличений подтверждают адекватность выбранных алгоритмов для оценки массовой доли основного компонента косвенным способом и связанной с ней расширенной неопределенности, а применение стандартных образцов растворов элементов при участии в этих сличениях показало, что эти образцы охарактеризованы достоверно. Кроме того, предварительные результаты сличений в области растворов химических элементов (CCQM-K143 Сравнение калибровочных растворов меди, приготовленных НМИ) демонстрируют справедливость экспериментально-расчетной процедуры по гравиметрическому приготовлению растворов эталонов сравнения для их использования при передаче единицы величины стандартным образцам растворов химических элементов.

Заключение

Метрологические характеристики эталонов сравнения установлены в соответствии с Руководством по выражению неопределенности измерений на основе косвенного подхода по схеме «100 % минус сумма примесей» с общим количеством учтенных примесей для каждого эталона сравнения 91 шт. В расчет приняты как содержания обнаруженных примесей, так и пределов обнаружения необнаруженных, полученные на ГЭТ 176. При этом разработан и опробован способ оценки неопределенности от неоднородности массовой доли основного компонента для чистых веществ на основе анализа примесного состава. Таким образом, впервые разработаны эталоны сравнения в виде чистых металлов: Ванадий $w=(99,9377\pm 0,0084)$ %, Хром $w=(99,9875\pm 0,0076)$ %, Марганец $w=(99,7686\pm 0,0422)$ %, Железо $w=(99,9636\pm 0,0094)$ %, Кобальт $w=(99,9823\pm 0,0033)$ %, Никель $w=(99,9779\pm 0,0061)$ %, Медь $w=(99,9919\pm 0,0016)$ %, Цинк $w=(99,9921\pm 0,0013)$ %, Кадмий $w=(99,9956\pm 0,0053)$ %, метрологические характеристики которых установлены с наивысшей точностью.

Подходы, связанные с оценкой метрологических характеристик эталонов сравнения в виде чистых неорганических веществ, унифицированы и внедрены путем утверждения документа МИ 3560-2016 «Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах». Разработано «Положение о Базе данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ», в котором установлены общие требования к эталонам сравнения, к их разработке, назначению и применению.

На порядок повышена точность измерений на ГВЭТ 196-1 при характеристике стандартных образцов растворов элементов за счет применения для калибровки растворов эталонов сравнения в виде чистых веществ и реализации метода компаративных измерений с внутренним стандартом. Проведена оценка вкладов от различных источников неопределенности, и показано, что источники неопределенности убывают в ряду: относительная интенсивность эмиссии компонента и внутреннего стандарта $>$ массовая доля компонента в растворе для калибровки $>$ гравиметрическая процедура приготовления растворов.

Впервые разработаны утвержденного типа стандартные образцы моноэлементных растворов (9 шт.) с характеристиками точности на уровне $U_{(k=2, P=0.95)}=(0,2-0,4)$ %, что в (2-5) раз точнее многих имеющихся аналогов. Предложен способ контроля основного источника неопределенности при выпуске стандартных образцов одноэлементных и многоэлементных растворов элементов, связанный с их нестабильностью. Способ заключается в экспрессном контроле в течение 96 часов испарения кислотного раствора из пластиковых банок при температуре 60 °С (потеря массы раствора не должна превышать 0,1 %). На основе

этих разработок создан стандартный образец мультиэлементного раствора (9 элементов) с характеристиками точности на уровне $U_{(k=2, P=0.95)}=(0,3-0,7) \%$, предназначенный для калибровки аналитической аппаратуры одновременно по нескольким элементам.

Принято участие в восьми международных сличениях по измерению содержания как основного, так и примесных компонентов с применением разработанных эталонов сравнения и стандартных образцов. Результаты этих сличений подтверждают адекватность применяемого косвенного подхода для оценки чистоты по схеме «100 % минус сумма примесей» и оценки связанной с ним неопределенности в соответствии с Руководством по выражению неопределенности измерений и корректность установления метрологических характеристик стандартных образцов растворов химических элементов путем компаративных измерений относительных сигналов компонента и внутреннего стандарта с применением растворов эталонов сравнения.

Список основных сокращений и условных обозначений

- ГПЭ (ГЭТ) – Государственный первичный эталон
ГВЭТ – Государственный вторичный эталон
СИ – Международная система единиц физических величин
МКМВ (BIPM) – Международный Комитет Мер и Весов
КООМЕТ (KOOOMET) – Региональная метрологическая организация Евро-Азиат-
ское сотрудничество государственных метрологических учреждений
GUM – Руководство по выражению неопределенности измерений
КККВ (CCQM) – консультативный комитет по количеству вещества
ЭС – эталон сравнения в виде чистого вещества
ЧВ – чистое вещество
СО – стандартный образец
CRM – сертифицированный стандартный образец
ГСО – стандартный образец утверждённого типа
ГПС – государственная поверочная схема
МДОК – массовая доля основного компонента
МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
НМИ – национальный метрологический институт
АЭС-ИСП – атомно эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Список использованных источников

1. Собина Е.П., Горяева Л.И., Мигаль П.В. и др. НИР «ЧИСТОТА» «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке государственных эталонов сравнения в виде высокочистых веществ». Екатеринбург. 2016.
2. Собина Е.П., Собина А.В., Мигаль П.В. и др. ОКР «Чистота 2б» «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке государственных эталонов сравнения в виде высокочистых веществ». Екатеринбург. 2019.
3. Девярых Г.Г., Еллиев Ю.Е. Введение в теорию глубокой очистки веществ. Москва: Наука, 1981. 320 с.
4. Барановская В.Б. Синергетический эффект комбинирования методов в аналитической химии высокочистых веществ и возвратного металлосодержащего сырья: дисс.. д. хим. наук. Гиредмет. М. 2016. 330 с.
5. Горбунова Е.М., Медведевских С.В., Мигаль П.В., Собина Е.П. Разработка государственного вторичного эталона единиц эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах // Измерительная техника, № 7, 2013. С. 11-13.
6. Martin, J.T.M. The mole, amount of substance and primary methods // Metrologia, Vol. 2, No. 50, 2003. pp. 158-163.
7. Minutes of 5th CCQM meeting 1999. URL: <https://www.bipm.org/utis/en/pdf/CCQM5-EN.pdf> (дата обращения: 01.08.2019).
8. Quinn T.J. Primary methods of measurement and primary standards // Metrologia, Vol. 1, No. 34, 2003. pp. 61-65.
9. Собина А.В. Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования : дисс. ... канд. техн. наук. ФГУП «УНИИМ». Екатеринбург. 2014. 147 с.
10. ГОСТ Р 8.735.0-2011 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах. Основные положения.
11. Приказ Росстандарта № 2753 от 27.12.2018 г. Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Москва. 2018.
12. 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, № 3, 2014. С. 58-67.
13. МИ 3560-2016 Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах.
14. База данных «Эталонные сравнения в виде высокочистых веществ» // ФГУП "УНИИМ". 2016. URL: https://uniim.ru/db_etalons_ref/ (дата обращения: 01.08.2019).

15. Утвержденные типы стандартных образцов [Электронный ресурс] // ФГИС "АРШИН": [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19> (дата обращения: 13.03.2019).
16. Мигаль П.В., Горбунова Е.М., Собина Е.П., Табатчикова Т.Н. Разработка и испытания стандартного образца массовой доли никеля (II) в растворе // Стандартные образцы, № 3, 2013. С. 39-44.
17. Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Лисиенко М.Д. Стандартные образцы состава растворов ионов металлов для градуировки приборов с индуктивно-связанной плазмой // Стандартные образцы, № 3, 2010. С. 45-55.
18. Jochen Vogl et al. CCQM-P149 Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination, BAM Federal institute for Materials Research and Testing, Berlin, Draft B 2016.
19. Kipphardt H., Matschat R., Vogl J., Gusarova T., Czerwensky M., Heinrich H.J., Hioki A., Konopelko L.A., Methven B., Miura T., et al. Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination - status of international comparability // Accreditation and Quality Assurance, No. 15, July 2010. pp. 29-37.
20. Jochen Vogl et al. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison // Metrologia, No. 55, February 2018. pp. 211-221.
21. Vogl J. CCQM IAWG Roadmap for the purity determination of pure metallic elements // CCQM-IAWG17-28 Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. URL: https://www.bipm.org/wg/CCQM/IAWG/Allowed/April_2017/CCQM-IAWG17-28.pdf (дата обращения: 15.03.2019).
22. Jochen Vogl 1, Heinrich Kipphardt, Hans-Joachim Heinrich, Egor Sobina, Tatiana Tabatchikova. CCQM-P107.1 Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes, BAM Federal institute for Materials Research and Testing, Berlin, Draft Report 2014.
23. СООМЕТ 645/RU/14 Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМБ М001б для определения чистоты меди.
24. Matschat R., Czerwensky M., Pattberg S., Heinrich H.J., and Tutschku S. High purity metals as primary calibration materials for elemental analysis-their importance and their certification // Materials Transactions, Vol. 2, No. 43, 2002. pp. 90-97.
25. Gregory C. Turk and Marc L. Salit. A practical tool for establishing traceability in chemical measurements // NIST. 2006. URL: <http://www.nist.gov/mml/csd/inorganic/upload/turk.pdf> (дата обращения: 17.11.2015).
26. Salit M.L., Turk G.C., Lindstrom A.P., Butler T.A., Beck II C.M., and Norman B. Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method // Anal. Chem., No. 73, 2001. pp. 4821-4829.
27. Migal P.V., Medvedevskikh S.V., and Firsanov V.A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material // Springer. 2019.
28. European Metrology Research Programme. The technical application of the EDTA titration approach for certification of primary standards by SMU and CENAM // Primary standards for challenging elements. 2015. URL: <https://www.ptb.de/emrp/sib09-publications.html> (дата обращения: 13.03.2019).

29. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование. Москва: Химия, 1970. 360 с.
30. ГОСТ 10398-76 Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества.
31. Meija J., Tyler C.B., and Berglund M. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry, January 2016. pp. 265-291.
32. Valcárcel M., Ríos A. Traceability in chemical measurements for the end users // Trends in Analytical Chemistry, Vol. 18, 1999. pp. 570-576.
33. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010 // Rev.Mod.Phys., Vol. 4, No. 84, 2012. pp. 1527-1605.
34. Thompson A., Taylor B.N. Guide for the Use of the International System of Units (SI). National Institute of Standards and Technology.
35. Thompson, A., Taylor, N. B. NIST Guide to SI Units – Rules and Style Conventions [Электронный ресурс] // National Institute of Standards and Technology: [сайт]. URL: <http://physics.nist.gov/Pubs/SP811/sec07.html> (дата обращения: 19.3.2018).
36. Bièvre P. Traceability of (values carried by) reference materials // Accred Qual Assur, No. 5, 2000. pp. 224-230.
37. Standard Solution SRMs Provide Traceability for Millions of Measurements [Электронный ресурс] // NIST: [сайт]. [2015]. URL: <http://www.nist.gov/mml/csd/inorganic/spectros.cfm> (дата обращения: 17.11.2015).
38. W. May, R. Parris, C. Beck at all. NIST Special Publication 260-136 // NIST. 2000. URL: <http://www.nist.gov/srm/upload/SP260-136.PDF> (дата обращения: 17.11.2015).
39. Yoshito M., Alejandro P.C. Practical ways in establishing traceability in chemical and other measurements in Mexico // Accred Qual Assur, Vol. 8, No. 10, 2003. pp. 461-466.
40. El Centro Nacional de Metrología (CENAM) [Электронный ресурс] URL: <https://www.gob.mx/cenam/> (дата обращения: 01.08.2019).
41. NMIJ Certified Reference Materials (NMIJ CRM) [Электронный ресурс] URL: <https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/> (дата обращения: 01.08.2019).
42. Kipphardt H. Certification of the mass fraction of copper in Primary Reference Material BAM-Y001, BAM, Berlin, CERTIFICATION REPORT BAM/НКи/01-27, 2004.
43. Kipphardt H. Certification of the mass fraction of iron in Primary Reference Material BAM-Y002, BAM, Berlin, CERTIFICATION REPORT BAM/НКи/04-05, 2004.
44. Richter W., Güttler B. A national traceability system for chemical measurements // Accreditation and Quality Assurance, Vol. 8, No. 10, 2003. pp. 448-453.
45. Kipphardt H., Matschat R., Rienitz O., Schiel D., Gernand W., and Oeter D. Traceability system for elemental analysis // Accred Qual Assur, No. 10, 2006. pp. 633-639.
46. Конопелько Л.А., Мигаль П.В., Собина Е.П. Разработка эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты // Стандартные образцы, № 2, 2019. С. 15-24.
47. ГОСТ Р 53803-2010 Катанка медная для электротехнических целей. Технические условия.
48. под ред. Ю.А. Золотова. Основы аналитической химии. 2-е изд. Т. 2. Москва: Высшая школа, 1999. 494 с.

49. Шелпакова И.Р., Сапрыкин А.И. Анализ высокочистых твердых веществ методами атомно-эмиссионного спектрального и масс-спектрометрического анализа с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме // Успехи химии, Т. 74, № 11, 2005. С. 1106-1117.
50. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой [Электронный ресурс] // Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой: [сайт]. URL: <http://www.icp-ms.ru/basics.html> (дата обращения: 05.08.2015).
51. Becker J.S. Inorganic mass spectrometry: principles and applications. Wiley-Interscience, 2008. 518 pp.
52. Пупышев А.А., Сермягин Б.А. Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2006.
53. Thomas R. Practical guide to ICP-MS. N.–Y.: Marcel Dekker Inc, 2004.
54. Пупышев А.А., Суриков В.Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.
55. Sargent M., Goenaga-Infante H., Inagaki K., Ma L., Meija J., Pramann A., Rienitz O., Sturgeon R.E., Vogl J., Wang J., and Yang L. The role of ICP-MS in inorganic chemical metrology // Metrologia, March 2019.
56. Ганеев А.А., Губаль А.Р., Усков К.Н., Пот С.В. Аналитическая масс-спектрометрия с тлеющим разрядом // Известия Академии наук. Серия химическая, № 4, 2012. С. 1-17.
57. Григорович К.В., Яйцева Е.В. Спектрометры тлеющего разряда - новое перспективное направление в приборостроении // Аналитика и контроль, Т. 6, № 2, 2002. С. 143-151.
58. King F.L., Teng J., and Steiner R.T. Glow Discharge Mass Spectrometry: Trace Element Determinations in Solid Samples // Journal of mass spectrometry, No. 30, 1995. pp. 1061-1075.
59. Bogaerts A., Gijbels R. Fundamental aspects and applications of glow discharge spectrometric techniques // Spectrochimica Acta Part B, No. 53, 1998. pp. 1-42.
60. Hoffmann V., Kasik M., Robinson P.K., and Venzago C. Glow discharge mass spectrometry // Analytical and Bioanalytical Chemistry, Vol. 1, No. 381, January 2005. pp. 173-188.
61. Безруков В.В., Ковалев И.Д., Малышев К.Н., Овчинников Д.К. Определение водорода и кислорода в халькогенидных стеклах на тандемном лазерном масс-рефлектроне // ЖАХ, Т. 57, № 4, 2002. С. 378-382.
62. Григорович К.В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах // Заводская лаборатория, Т. 73, № 1, 2007. С. 23-24.
63. Kramer C., Ried P., Mahn S., Richter S., Langhammer N., and Kipphardt H. Design and application of a versatile gas calibration for non-metal determination by carrier gas hot extraction // Anal. Methods, No. 7, May 2015. pp. 5468-5475.
64. Kipphardt H., Dudzus T., Meier K.A., Recknagel S., Hedrich M., and Matschat R. // Materials Transactions, Vol. 2, No. 43, 2002. pp. 98-100.
65. ГОСТ Р 52361-2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения.
66. РМГ 29-2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения.

67. Currie L.A., Svehla G. Nomenclature for the presentation of results of chemical analysis (IUPAC Recommendations 1994) // *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 3, No. 66, 1994. pp. 595-608.
68. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В. Еще раз о пределах обнаружения и определения // *Журнал Аналитической Химии*, Т. 65, № 3, 2010. С. 229-234.
69. CITAC/Eurachem Guide. Guide to Quality in Analytical Chemistry. An Aid to Accreditation. CITAC and Eurachem, 2002. 57 pp.
70. Daniel W. Tholen et al. Protocols for Determination of Limits of Detection and Limits of Quantitation; Approved Guideline. Vol 24. Wayne, Pennsylvania: NCCLS, 2004.
71. Девярых Г.Г. и др. Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ выставки-коллекции веществ особой чистоты // *Высокочистые вещества*, № 5-6, 1992. С. 7-11.
72. Малышев К.К., Степанов В.М. Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Те, Мп, Al // *Высокочистые вещества*, № 2, 199. С. 229-235.
73. Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Макаров Ю.Б., Осипова Л.И., Степанов В.М., Янков С.В. Функция распределения содержания примесей для образцов простых твердых высокочистых веществ // *Высокочистые вещества*, № 5-6, 1992. С. 48-53.
74. Карпов Ю.А., Алимарин И.П. Методы анализа высокочистых веществ. М: Наука, 1987. 23-41 с.
75. Kipphardt H. Certification of the mass fraction of silicon in Primary Reference Material BAM-Y003, BAM, Berlin, CERTIFICATION REPORT BAM/НKi/2004-09, 2004.
76. Kipphardt H. Certification of the mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM-Y004, BAM, Berlin, CERTIFICATION REPORT BAM/НKi/2004-12, 2004.
77. JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement // BIPM. 2008. URL: https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (дата обращения: 20.03.2019).
78. Терентьев Г.И., Зыскин В.М. 645/RU/14 Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М001б для определения чистоты меди // Coomet. 2019. URL: http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt_docs/2019/01/JCAPLM.doc (дата обращения: 20.03.2019).
79. Ажажа В.М., Вьюгов П.Н., Ковтун Г.П., Неклюдов И.М. Получение и применение некоторых высокочистых редких металлов // *Вопросы атомной науки и техники*, № 6, 2004. С. 3-6.
80. Порядина А.Н., Апасов А.М. К вопросу о получении особо чистых металлов нанокристаллического уровня (состояния) // *Известия Томского политехнического университета*, Т. 320, № 2, 2012. С. 114-119.
81. Большова Т.А., Брыкина Г.Д., Гармаш А.В. и др. Основы аналитической химии. 5-е изд. Т. 1. Москва: Издательский центр «Академия», 2012. 384 с.
82. Собина ЕП и др., Способ определения массовой доли основного компонента в солях хлорида натрия и хлорида калия, 2686468, Jan 10, 2018.
83. Talbot D.E.J., Talbot J.D.R. Corrosion Science and Technology. CRC Press, 2010. 428 pp.

84. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals // *Reports on Progress in Physics*, No. 12, 1949. pp. 163-184.
85. Hoppe E.W. et al. Cleaning and passivation of copper surfaces to remove surface radioactivity and prevent oxide formation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*, Vol. 1, No. 579, 2007. pp. 486-489.
86. Ogino S. et al. Reference materials for analysis of C in high purity iron // *Materials Transactions JIM*, Vol. 1, No. 41, 2000. pp. 75-77.
87. Chen J.-S., Barth U., and Grallath E. Determination of carbon in high-purity iron by a modified combustion method // *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, Vol. 2, No. 334, 1989. pp. 154-157.
88. ISO Guide 35:2017 Reference materials. Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. Geneva: International Organisation for Standardisation (ISO), 2017.
89. List of amount of substance categories 2009. URL: https://kcdb.bipm.org/AppendixC/QM/QM_categories.pdf (дата обращения: 01.08.2019).
90. Standard reference materials. Spectrometry, Single Element Standard Solutions [Электронный ресурс] URL: <https://www.nist.gov/srmors/viewTable.cfm?tableid=39> (дата обращения: 01.08.2019).
91. Possolo A., Bodnar O., Butler T.A., Molloy J.L., and Winchester M.R. Value assignment and uncertainty evaluation for single-element reference solutions // *Metrologia*, Vol. 55, No. 3, 2018. pp. 404-413.
92. Winchester M.R., Butler T.A., and Turk G.C. Improving the High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry Methodology through Exact Matching // *Anal. Chem.*, No. 82, 2010. pp. 7675-7683.
93. Медведевских С.В., Фирсанов В.А. Определение интегрального содержания компонентов в веществах промышленных объемов при контроле, учете и мониторинге производства, образования отходов, выбросов и сбросов // *Измерительная техника*, № 2, 2018. С. 66-72.
94. Мигаль П.В., Медведевских С.В., Фирсанов В.А. Способ оценки неопределенности аттестованного значения многокомпонентного стандартного образца // *Стандартные образцы*, Т. 15, № 1, 2019. С. 5-13.
95. JCGM 101:2008 Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the "Guide to the expression of uncertainty in measurement" – Propagation of distributions using a Monte Carlo method 2008. URL: https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_101_2008_E.pdf (дата обращения: 01.08.2019).
96. Jochen Vogl et al. CCQM-K72 Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes 2013. URL: https://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/QM/K72/CCQM-K72.pdf (дата обращения: 01.08.2019).