

# ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ / ORIGINAL PAPERS

## ■ РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-2-9-20  
УДК 006.82:53.089.68:543.551

### РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА МЕДИ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ (Cu CO УНИИМ) В КАЧЕСТВЕ ЭТАЛОНА СРАВНЕНИЯ В СОСТАВЕ ГЭТ 176-2013

© В. М. Зыскин, А. В. Соби́на, А. Ю. Шимолин

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,  
г. Екатеринбург, Российская Федерация  
E-mail: dina2001@yandex.ru, zyskinvm@uniim.ru

Поступила в редакцию 20 сентября 2017 г., после доработки – 20 октября 2017 г.  
Принята к публикации – 31 октября 2017 г.

**Введение.** Приведена информация о разработке стандартного образца состава меди высокой чистоты (Cu CO УНИИМ) в качестве эталона сравнения в составе государственного первичного эталона единицы массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013.

**Материалы и методы.** Стандартный образец представляет собой куски прутка бескислородной медной катанки марки КМб по ГОСТ Р 53803–2010 массой от 0,5 до 1 г, упакованные в пластиковые флаконы с крышками вместимостью 30 или 50 см<sup>3</sup>. Аттестованной характеристикой стандартного образца является массовая доля меди в медной катанке в процентах. Установление аттестованного значения массовой доли меди выполнено первичным методом кулонометрии с контролируемым потенциалом на государственном первичном эталоне ГЭТ 176-2013.

**Результаты исследования.** Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли меди в стандартном образце от 99,950% до 100,000%. Относительная расширенная неопределенность (при  $k = 2$ ) аттестованного значения массовой доли меди не превышает 0,030%, относительная стандартная неопределенность от неоднородности не превышает 0,010%, относительная стандартная неопределенность от нестабильности не превышает 0,010%. Срок годности разработанного стандартного образца составляет 10 лет при соблюдении условий хранения.

**Обсуждение и заключения.** Разработанный стандартный образец внесен в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов под номером ГСО 10800–2016. Стандартный образец меди

#### Ссылка при цитировании:

Зыскин В. М., Соби́на А. В., Шимолин А. Ю. Разработка стандартного образца состава меди высокой чистоты (Cu CO УНИИМ) в качестве эталона сравнения в составе ГЭТ 176–2013. Стандартные образцы. 2017. № 2. С. 9–20. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-2-9-20.

#### For citation:

Zyskin V. M., Sobina A. V., Shimolin A. Yu. Development of a certified reference material for composition of high-purity copper as a transfer standard within GET 176–2013. Standartnye obrazcy = Reference materials, 2016, vol. 13, No. 2, pp. 9–20. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-2-9-20 (In Russ.).

высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) в качестве эталона сравнения предназначен для воспроизведения, хранения и передачи единицы массовой доли меди стандартным образцам и химическим реактивам методом прямых измерений и методом сличения при помощи компаратора, а также может использоваться:

- для поверки средств измерений (СИ), согласно Государственной поверочной схеме ГОСТ Р 8.735.1–2014 [1];
- калибровки, градуировки СИ; контроля метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа;
- для аттестации методик измерений, контроля точности методик измерений в процессе их применения.

**Ключевые слова:** кулонометрия с контролируемым потенциалом, стандартный образец, государственный первичный эталон, метрологическая прослеживаемость, массовая доля меди, аттестованное значение, неопределенность от неоднородности, срок годности

DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-2-9-20

## DEVELOPMENT OF A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL FOR COMPOSITION OF HIGH-PURITY COPPER AS A TRANSFER STANDARD WITHIN GET 176-2013

© Veniamin M. Zyskin, Alena V. Sobina, Alexander Yu. Shimolin

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM)  
Ekaterinburg, the Russian Federation  
E-mail: dina2001@yandex.ru, zyskinvm@uniim.ru

Received – September 20, 2017; Revised – October 20, 2017  
Accepted for publication – October 31, 2017

**Introduction.** The paper gives information on the development of a certified reference material (CRM) for composition of high-purity copper (Cu CRM UNIIM). The CRM is included as the transfer standard into the State primary standard of the mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of the component in liquid and solid substances and materials based on coulometry GET 176-2013.

**Materials and methods.** The CRM is represented by pieces of oxygen-free copper wire rod, KMB brand, produced according to GOST R 53803–2010, weighing from 0,5 to 1 g. The CRM is packed in plastic vials with the capacity of 30 or 50 cm<sup>3</sup>. The certified characteristic of the CRM is copper mass fraction in copper wire rod, expressed in percentages. The certified value for copper mass fraction was established by the primary method of controlled-potential coulometry using the State primary standard GET 176-2013.

**Results.** The permitted interval of the certified value for copper mass fraction in the CRM is from 99,950% to 100,000%. The relative expanded uncertainty ( $k=2$ ) of the certified value for copper mass fraction does not exceed 0,030%; the relative standard uncertainty due to in homogeneity does not exceed 0,010%; the relative standard uncertainty due to instability does not exceed 0,010%. The shelf life of the developed CRM is 10 years provided that standard storage conditions are ensured.

**Discussion and conclusions.** The developed CRM is included into the State register of type approved RMs under the number GSO 10800–2016. The CRM of high-purity copper (Cu CRM UNIIM) as a transfer standard is intended for reproduction, storage and transfer of the copper mass fraction unit to other reference materials and chemical reagents by the method of comparison using a comparator and by conducting direct measurements. This CRM may also be used:

- for verification of measuring instruments (MIs) according to the state verification schedule described in GOST R 8.735.0–2014 [1],
- for calibration, graduation of MIs; control of metrological characteristics when conducting MI tests, including the purposes of type approval;

*–for validation of measurement procedures, accuracy control of measurement procedures in the process of their implementation.*

**Keywords:** controlled- potential coulometry, reference material, state primary standard, metrological traceability, copper mass fraction, certified value, uncertainty due to in homogeneity, shelf life

#### Используемые в статье сокращения:

BAM – Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany (Федеральный институт исследований и испытательных материалов, Германия)  
ГПЭ – государственный первичный эталон  
ККП – кулонометрия с контролируемым потенциалом  
МБМВ – Международное бюро мер и весов  
МДОК – массовая доля основного компонента  
СО – стандартные образцы  
СИ – средства измерения

#### Abbreviations used in the article:

BAM – Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany  
SPS – state primary standard  
CPC – controlled potential coulometry  
The BIPM – The International Bureau of Weights and Measures  
MFMC – mass fraction of the main component  
RM – reference materials  
MI – measuring instruments

#### Введение

Стандартные образцы состава веществ и материалов используются в метрологических работах с целью обеспечения единства измерений и предназначены для воспроизведения, хранения и передачи единицы массовой доли различных компонентов методом прямых измерений и методом сличения при помощи компаратора.

В настоящее время в Германии, США, Китае, Японии, России и ряде других стран интенсивно ведутся разработки СО высокочистых веществ, в том числе высокочистых металлов, и оценивание их чистоты становится актуальным для обеспечения прослеживаемости результатов измерений химического состава до единиц системы СИ [2, 3]. В большинстве стран данные высокочистые вещества с достоверной оценкой чистоты, подтвержденной различными методами, выступают в качестве «primary reference materials» или «primary standard» [4], что следует понимать как первичные стандартные образцы или первичные эталоны. Высокочистые вещества, представленные в базе данных МБМВ в качестве первичных СО, демонстрируют наивысшие измерительные калибровочные возможности и являются носителями измерительной информации, характеризующей химический состав веществ и материалов.

При оценке чистоты первичных СО используются, как правило, два основных подхода: измерение массовой доли основного компонента первичными методами (кулонометрия, электрогравиметрия, криоскопия, гравиметрия, титриметрия), либо определение массовой доли основного компонента по схеме «100 % минус сумма примесей». При использовании второго подхода важно число определяемых примесей, в идеальном случае оно должно равняться чис-

лу стабильных элементов в периодической системе Д. И. Менделеева за исключением основных компонентов (например, в работах BAM, Германия, при оценивании чистоты первичных стандартных образцов состава чистых металлов проводят определение примесей 91–96 элементов) [5].

В Российской Федерации выпущены и выпускаются десятки СО состава высокочистых металлов. К сожалению, в большинстве выпускаемых СО в качестве метрологических характеристик приводится только требуемый набор массовых долей элементов-примесей для обеспечения качества выпускаемых металлов согласно ГОСТ (ТУ), аттестованное значение массовой доли основного компонента, как правило, не приводится.

Целью настоящей работы была разработка СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) в качестве эталона сравнения в составе государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176–2013<sup>1</sup>, для воспроизведения, хранения и передачи единицы массовой доли меди стандартным образцам и химическим реактивам и обеспечения прямой метрологической прослеживаемости к единицам системы СИ. Стандартный образец может использоваться для поверки, калибровки, градуировки средств измерений, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний средств измерений, в том

<sup>1</sup> ГЭТ 176–2013 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии// Росстандарт [сайт]. URL: [http://www.fundmetrology.ru/08\\_standard/2list.asp?z=&n=176-2013&r=ФГУП%20УНИИМ](http://www.fundmetrology.ru/08_standard/2list.asp?z=&n=176-2013&r=ФГУП%20УНИИМ).

числе в целях утверждения типа, для аттестации методик измерений, контроля точности методик измерений в процессе их применения.

### Обзор литературы

В настоящее время в Российской Федерации предприятиями медной промышленности выпускается достаточно широкая номенклатура меди различных марок, изделий на ее основе, медных сплавов и различных неорганических и органических соединений меди. Аналитические лаборатории, занимающиеся контролем качества выпускаемой продукции, для определения химического состава используют как классические методы (гравиметрия, титриметрия), так и различные инструментальные методы анализа, требующие предварительной градуировки приборов по стандартному образцу. В Государственный реестр утвержденных типов СО на сегодняшний день внесено около 50 типов СО состава меди различных марок, около 10 типов СО состава медных руд и концентратов, 12 типов СО состава раствора ионов меди, используемых для контроля качества выпускаемой продукции.

Всю нормативную документацию, используемую для определения показателей качества выпускаемой меди и ее соединений, можно разделить на три группы, в зависимости от содержания меди.

При анализе продукции с содержанием меди от 45 % и выше: сплавов медно-цинковых (латуней) литейных [6], латуней литейных в чушках [7], сплавов медно-цинковых (латуней), обрабатываемых давлением [8], прутков латунных [9] применяется ГОСТ 1652.1–77 [10], который устанавливает гравиметрический электролитический или титриметрический (йодометрический) метод определения массовой доли меди; примеси, в зависимости от содержания, определяются титриметрическим, экстракционно-фотометрическим или атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 1652.2 – ГОСТ 1652.13 [11–22], для определения свинца, олова и мышьяка может применяться полярографический или амперометрический метод.

Измерение массовых долей меди в ее солях, оксидах, других неорганических соединениях проводится титриметрическими методами анализа, как правило, йодометрией или комплексонометрией [23, 24].

При анализе черновой меди различных марок [25] применяется ГОСТ Р 55685–2013 [26], который устанавливает электрогравиметрический метод измерения массовой доли меди (в сумме с серебром) в диапазоне от 96,00 % до 99,85 %, для измерения остаточного содержания меди в электролите используют экстракционно-фотометрический или атомно-абсорбционный метод

либо метод эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Примеси, в зависимости от содержания, измеряют атомно-эмиссионным спектральным методом с фотоэлектрической регистрацией спектра, используя для градуировки СО состава черновой меди, либо атомно-эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой, атомно-абсорбционным или фотометрическим методом.

Определение массовой доли меди в меди различных марок по ГОСТ 859-2014 [27], в медной катанке для электротехнических целей по ГОСТ Р 53803–2010 [28], в катодах медных по ГОСТ 546-2001 [29] проводится в соответствии с ГОСТ 31382–2009 [30], который устанавливает электролитический метод измерения массовой доли меди (в сумме с серебром) в диапазоне от 99,00 % до 99,90 %, медь, оставшаяся в электролите, определяют атомно-абсорбционным или фотометрическим методом. Массовую долю меди свыше 99,90 % определяют по разности, вычитая сумму массовых долей измеренных примесей из 100 %.

Общие требования к методам анализа цветных металлов и их сплавов определены ГОСТ 25086–2011 [31], в котором установлено (п. 7.3), что для приготовления растворов с известной концентрацией металлов используются металлы и их соединения, содержащие не менее 99,9 % основного вещества, если в нормативных документах на метод анализа не указано иное. В связи с этим, при отсутствии СО, аттестованных по массовой доле меди, во всей нормативной документации в качестве исходного вещества используется медь марки М0, или более «высоких» марок.

Использование меди различных марок по ГОСТ 859-2014 в качестве «первичного стандарта» для приготовления растворов меди точно известной концентрации, строго говоря, нарушает принцип метрологической прослеживаемости результатов измерений к единицам СИ по следующим причинам:

1. Во всех марках меди нормируется массовая доля меди в сумме с серебром, массовые доли меди и серебра отдельно нормируются только в марках М00, М00б, М0к, М1к, в марке М00к массовые доли меди и кислорода не нормируются и устанавливаются в контракте по согласованию с заказчиком;

2. Во всех марках меди значение массовой доли меди нормируется как «не менее», поскольку определяется вычитанием суммы определенных примесей из 100 %. Неопределенность, связанная с наличием ненормируемых примесей в меди, особенно газообразующих, может вносить существенный вклад в суммарную неопределенность измерений массовой доли меди, так как число

определяемых примесей в нормативной документации не превышает двадцати.

В реестр СО Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений внесено только два СО, аттестованной характеристикой которых является массовая доля меди.

– СО массовой доли меди в меди (слиток) (ГСО 9438–2009) с массовой долей меди 99,95 % и расширенной неопределенностью аттестованного значения (при  $k=2$ ) – 0,05 %. Значение аттестованной характеристики установлено прямым методом электрогравиметрии. Данный СО приготовлен из меди марки М00к, массовая доля кислорода в которой не нормируется.

– СО состава меди (ВАМ-У001) (ГСО 9440–2009) с массовой долей меди 0,999970 кг/кг и расширенной неопределенностью аттестованного значения (при  $k=2$ ) – 0,000010 кг/кг. Значение аттестованной характеристики установлено как 100 % минус сумма 96 элементов-примесей с использованием различных методов измерения. СО состава меди (ВАМ-У001) является первичным СО состава меди в Германии [32], представлен на сайте МБМВ как образец, использованный при ключевых сличениях, но доступен для приобретения только метрологическим институтам для передачи единицы массовой доли меди.

### Материалы и методы

Материал СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) представляет собой бескислородную медную катанку марки КМб по ГОСТ Р 53803–2010 [28], изготовленную из меди марки М001б или М0б. В качестве исходного материала для партии № 1 СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) была выбрана бескислородная медная катанка марки КМб диаметром 8 мм производства Каменск-Уральского завода по обработке цветных металлов, с характеристиками, указанными в табл. 1.

Метрологические характеристики СО были установлены первичным методом кулонометрии с контролируемым потенциалом на Государственном первичном эталоне ГЭТ 176–2013 по методике МА 18–223–2013 «Стандартный образец массовой доли меди в меди, стандартные образцы состава растворов ионов меди (II)». Программа и методика определения метрологических характеристик», утвержденной ФГУП «УНИИМ» в 2013 г., которая является приложением к руководству по эксплуатации ГЭТ 176–2013.

Измерения МДОК в материале СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) проводили на эталонной установке, реализующей метод кулонометрии с контро-

Таблица 1. Состав медной катанки марки КМб из меди марки М001б

Table 1. Composition of KMb copper wire rod made of M001b copper

Наименование компонента	Значение массовой доли по сертификату, %
Основной компонент (медь), не менее	99,98
Висмут, не более	0,00010
Селен, не более	0,00010
Теллур, не более	0,00010
Сурьма, не более	0,00020
Мышьяк, не более	0,00020
Свинец, не более	0,00018
Сера, не более	0,0012
Железо, не более	0,0004
Серебро, не более	0,0012
Кислород, не более	0,0005

лируемым потенциалом, схема которой и метрологические характеристики описаны ранее [33].

В основе метода лежит реакция электрохимического восстановления ионов  $Cu^{2+}$  до  $Cu^+$  на платиновой сетке при потенциале 0 мВ и электрохимического окисления ионов  $Cu^+$  до  $Cu^{2+}$  при потенциале + 480 мВ в среде 1 М соляной кислоты. Электрохимическая реакция является обратимой, формальный потенциал системы  $Cu^{2+}/Cu^+$  составляет +240 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭСр-10107–3,5.

Для титрования применяли трехэлектродную электролитическую ячейку, состоящую из рабочей камеры вместимостью 50 см<sup>3</sup> и двух электролитических ключей, используемых для разделения катодного и анодного пространства. Генераторным и вспомогательным электродами служили платиновые сетки по ГОСТ 6563–75 [34]. Генераторный электрод погружали в рабочую камеру, вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения – в электролитические ключи. Внешний вид электролитической ячейки и методика проведения измерений приведены в работе [35].

Перед измерением материал СО подвергали травлению, которое проводилось с применением кислот особой чистоты и деионизированной воды с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см (при температуре 25 °С).

Травление образца с целью удаления с поверхности загрязнений и оксидных слоев проводили в течение двух минут при комнатной температуре в растворе, приготовленном смешением азотной кислоты (квалификации о. с. ч.) с массовой долей 70 %, уксусной кислоты (квалификации о. с. ч.) с массовой долей 100 % и деионизированной воды в объемном соотношении (1:2:1), затем трижды промывали деионизированной водой. Образец после травления дважды промывали 95 % этиловым спиртом и сушили 10 минут в потоке аргона высокой чистоты.

Массу материала СО, необходимую для измерений, определяли взвешиванием, в течение 30 минут после окончания сушки, по методу замещения с учетом поправки на выталкивающую силу воздуха, на компараторе массы ССЕ-66 («Sartorius», Германия), класс точности I (специальный), наибольший предел взвешивания 61 г, дискретность отсчета 0,000001 г.

Массовую доли меди  $A_m$ , (%) в материале СО вычисляли по формуле

$$A_m = \frac{M \cdot (Q_i - Q_f) \cdot m}{n \cdot F \cdot K_c \cdot m_1 \cdot m_2} \cdot 100\% = \frac{M \cdot \alpha \cdot (N_i - N_f) \cdot m}{n \cdot F \cdot K_c \cdot m_1 \cdot m_2} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $M$  – молярная масса меди, г/моль;

$m$  – масса раствора пробы СО с учетом поправки на выталкивающую силу воздуха, г;

$m_1$  – масса навески СО с учетом поправки на выталкивающую силу воздуха, г.

$m_2$  – масса раствора пробы СО, помещенная в ячейку, с учетом поправки на выталкивающую силу воздуха, г;

$Q_i$  – количество электричества, израсходованное в ходе реакции окисления меди, Кл;

$Q_f$  – количество электричества, израсходованное в ходе реакции окисления фона, Кл;

$N_i$  – число импульсов, фиксируемое счетчиком импульсов интегратора за время окисления  $i$  пробы, имп;

$N_f$  – число импульсов, фиксируемое счетчиком импульсов интегратора за время окисления фона, имп;

$\alpha$  – градуировочный коэффициент, определяющий количество электричества, соответствующее 1 импульсу на выходе ПНЧ, Кл/имп;

$n$  – количество электронов, участвующих в электрохимической реакции;

$F$  – постоянная Фарадея, (96485,3251 Кл/моль) [36];

$K_c$  – коэффициент завершенности электрохимической реакции.

## Результаты и обсуждение

Разработанный стандартный образец (Cu СО УНИИМ) представляет собой куски прутка бескислородной медной катанки марки КМб массой от 0,5 до 1 г, упакованные в пластиковые флаконы с крышками вместимостью 30 или 50 см<sup>3</sup>. Масса фасовки от 5 до 20 г. Каждый флакон дополнительно помещен в полиэтиленовый пакет с zip-lock замком.

### Исследование неоднородности материала СО

Оценивание стандартной неопределенности от неоднородности  $u_h$  материала СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) (партия 1) по массовой доле основного компонента проводили одновременно с определением аттестованного значения. Для исследования однородности от всего материала СО отобрали случайным образом 4 пробы по 20 г. Провели измельчение проб таким образом, чтобы массы кусочков катанки не превышали 1 г, затем выполнили по 4 измерения значения аттестуемой характеристики СО в каждой пробе. Все измерения выполнены на ГЭТ 176-2013. Эксперимент составлен и обработан в соответствии со схемой однофакторного дисперсионного анализа ANOVA с учетом положений [37, 38]. Результаты оценивания неоднородности материала СО представлены в табл. 2.

Абсолютная стандартная неопределенность от неоднородности  $u_h$  материала СО составила 0,0024 %.

### Исследование стабильности материала СО

Определение срока годности СО и оценивание неопределенности  $u_h$  от долговременной нестабильности ( $u_{stab}$ ) материала СО состава меди высокой чистоты проводили изохронным методом исследования стабильности по алгоритму [37].

При фиксированном значении температуры хранения (20 °С) продолжительность исследования стабильности ( $\tau$ , ч) оценивали по уравнению Вант-Гоффа

$$\tau = \frac{T}{2^{\frac{t_i - t_0}{10}}}, \quad (2)$$

где  $T$  – предполагаемый срок годности СО, ч;

$t_0$  – температура хранения материала СО, °С;

$t_i$  – температура испытания материала СО, °С.

Для назначения срока годности экземпляра СО 10 лет расчетное время старения составляет 22 часа, при температуре испытания 140 °С.

Полученные данные по исследованию стабильности материала СО состава меди высокой чистоты и результаты их обработки представлены в табл. 3.

Таблица 2. Результаты исследования однородности материала стандартного образца  
Table 2. The results of the reference material homogeneity study

Номер пробы ( <i>n</i> )	Результаты измерений МДОК, %				Средний результат в пробе ( $\bar{x}_n$ )	Общее среднее ( $\bar{A}$ )
	1	2	3	4		
1	99,994	99,992	99,985	100,001	99,993	99,994
2	99,995	100,001	99,997	99,984	99,994	
3	99,998	99,980	99,999	99,990	99,992	
4	99,988	99,996	99,998	100,003	99,996	
$SS_e$					0,000638	
$SS_h$					0,000044	
$\overline{SS}_e$					0,0000532	
$\overline{SS}_h$					0,0000147	
$u_h$					0,0024	

Таблица 3. Результаты исследования стабильности материала стандартного образца  
Table 3. The results of the reference material stability study

Время исслед.	Результаты измерений МДОК в материале СО, %		Промежуточные характеристики для оценивания $u_{stab}$			
	t=20 °C	t=140 °C	d = $x_{i1} - x_{0i}$	$d_i^2$	$d_i \times t_i$	$t_i^2$
T, ч						
5	99,988	99,993	0,005	0,000025	0,0250	25
10	99,992	99,995	0,003	0,000009	0,0300	100
15	99,986	99,990	0,004	0,000016	0,0600	225
20	99,980	99,983	0,003	0,000009	0,0600	400
$S_r$						0,00272
$a$						0,000233
$S_a$						0,0000992
$t_{расчет}$						2,35
$u_{stab}$						0,00218

Статистически значимого изменения массовой доли меди в материале СО за период исследования стабильности не обнаружено, поскольку рассчитанное значение  $t_{расчет} = 2,35$  меньше  $t_{0,95}(n-1) = 3,18$ . Абсолютная стандартная неопределенность от нестабильности материала СО составила  $u_{stab} = 0,0022\%$ .

**Определение аттестованного значения и оценивание стандартной неопределенности от способа характеристики**

Для установления аттестованного значения СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) были использованы данные, полученные при исследовании однородности

материала СО, – шестнадцать измерений массовой доли основного компонента в СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) (табл. 2). Среднее арифметическое значение результатов измерений МДОК и результаты оценки составляющих неопределенности в СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) приведены в табл. 4.

За аттестованное значение СО принимали среднее арифметическое значение измерений МДОК в материале СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ).

Суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО определяли по формуле

$$u_c(\hat{A}) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2} = 0,006\%, \quad (3)$$

Таблица 4. Результаты исследования метрологических характеристик стандартного образца  
Table 4. The results of studying metrological characteristics of the reference material

Среднее арифметическое значение результатов измерений МДОК (партия № 1), %	Стандартная неопределенность типа А, ( $u_A$ ), %	Стандартная неопределенность типа В, ( $u_B$ ), %	Стандартная неопределенность от способа установления аттестованного значения СО, ( $u_{char}$ ), %
99,994	0,0017	0,0049	0,0052

Аттестованное значение СО, расширенная неопределенность аттестованного значения ( $U_{(k=2)}$ ) и границы абсолютной погрешности аттестованного значения ( $\pm \Delta$ ) приведены в таблице 5.

Бюджет неопределенности измерений МДОК в СО состава меди высокой чистоты приведен в табл. 6.

Материал первой партии СО был использован для проведения пилотных сличений КОOMET 645/RU/14 «Измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М0016 для определения чистоты меди», результаты будут опубликованы.

Таблица 5. Аттестованные значения стандартного образца меди высокой чистоты (партия № 1)  
Table 5. Certified values of the reference material for composition of high-purity copper (batch No. 1)

Аттестуемая характеристика СО	Аттестованное значение СО, %	Расширенная неопределенность аттестованного значения $U(k=2)$ , %	Границы значений абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm \Delta$ , % (при P=0,95)
Массовая доля меди	99,994	0,012	0,012

Таблица 6. Бюджет неопределенности измерений МДОК в стандартном образце состава меди высокой чистоты

Table 6. Uncertainty budget for measurements of MFMC in the reference material for composition of high-purity copper

**Входные величины:**

		Неопределенность
1. Градуировочный коэффициент,	$\alpha$	отн. 0,00245 %
2. Число импульсов на выходе ПНЧ,	$N$	отн. 0,0015 %
3. Молярная масса компонента,	$M$	абс. 0,0015 г/моль
4. Масса раствора СО меди,	$m$	абс. 8,2E-06 г
5. Постоянная Фарадея,	$F$	абс. 0,0012 Кл/моль
6. Коэффициент завершенности,	$K_3$	отн. 0,0002 %
7. Масса раствора СО меди в ячейке,	$m_1$	абс. 6,3E-06 г
8. Масса навески СО меди,	$m_2$	абс. 6,3E-06 г

Тип	Входная величина	Оценка		Неопределенность		Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности		Вклад в $u_c$		$\nu_i$
		$x_i$	ед.	$u_i$	ед.		$c_i$	ед.	$c_i u_i$	ед.	
A	Повторяемость	99,994	%	0,0017	%	N	1	1	1,70E-03	%	15
B	$\alpha$	1,61E-04	Кл/имп	3,93E-09	Кл/имп	R	6,23E+05	%/(Кл/имп)	2,45E-03	%	$\infty$
B	$N_i$	100528	имп	1,51E+00	имп	R	1,01E-03	%/имп	1,53E-03	%	$\infty$
B	$N_f$	1686	имп	2,53E-02	имп	R	-1,01E-03	%/имп	-2,56E-05	%	$\infty$
B	$M$	63,546	г/моль	1,50E-03	г/моль	N	1,57E+00	%/(г/моль)	2,36E-03	%	$\infty$

Тип	Входная величина	Оценка		Неопределенность		Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности		Вклад в $u_c$		$v_i$
		$x_j$	ед.	$u_j$	ед.		$c_j$	ед.	$c_j u_j$	ед.	
B	$m$	23,367571	г	8,20E-06	г	R	4,28E+00	%/г	3,51E-05	%	$\infty$
B	$F$	96485,325	Кл/моль	1,20E-03	Кл/моль	N	-1,04E-03	%/(Кл/моль)	-1,24E-06	%	$\infty$
B	$K_3$	1	–	2,00E-06	–	R	-1,00E+02	%	-2,00E-04	%	$\infty$
B	$m_1$	1,0812	г	6,30E-06	г	R	-9,25E+01	%/г	-5,83E-04	%	$\infty$
B	$m_2$	0,225860	г	6,30E-06	г	R	-4,43E+02	%/г	-2,79E-03	%	$\infty$
B	Примеси электролита	–	–	1,70E-04	–	R	1	–	1,70E-04	%	$\infty$
B	Влияние O <sub>2</sub>	–	–	5,00E-04	–	R	1	–	5,00E-04	%	$\infty$
B	Диффузия	–	–	1,20E-03	–	R	1	–	1,20E-03	%	$\infty$
<b>Неопределенность типа A, <math>u_A</math></b>									0,0017	%	15
<b>Неопределенность типа B, <math>u_B</math></b>									0,0049	%	$\infty$
<b>Неопределенность от способа установления значения массовой доли, <math>u_{char}</math></b>									0,0052	%	15
<b>Неопределенность от неоднородности, <math>u_h</math></b>									0,0024	%	3
<b>Неопределенность от нестабильности, <math>u_{stab}</math></b>									0,0022	%	–
<b>Суммарная стандартная неопределенность, <math>u_c</math></b>									0,0061	%	–
<b>Расширенная неопределенность, <math>U</math> (<math>k=2, P=0,95</math>)</b>									0,0122	%	–

### Заключение

Разработанный СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) внесен в Государственный реестр стандартных образцов утвержденных типов под номером ГСО 10800–2016<sup>2</sup> с метрологическими характеристиками, приведенными в описании типа.

Аттестованное значение массовой доли меди в СО состава меди высокой чистоты установлено первичным методом кулонометрии при контролируемом потенциале, интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли меди в стандартном образце от 99,950 % до 100,000 %. Относительная расширенная неопределенность (при  $k=2$ ) аттестованного значения массовой доли меди не превышает 0,030 %.

Прослеживаемость аттестованного значения СО обеспечена применением метода прямых измерений на Государственном первичном эталоне единиц мас-

совой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013.

### Вклад соавторов

Зыскин В. М.: концепция исследования, разработка методики измерения, получение экспериментальных данных, сбор литературных данных, подготовка первоначального варианта текста статьи.

Собина А. В.: определение замысла статьи, анализ экспериментальных данных, компьютерная работа с текстом, перевод на английский язык, сбор литературных данных на иностранных языках, критический анализ и доработка текста.

Шимолин А. Ю.: оформление документов по испытаниям СО в целях утверждения типа, редакция текста статьи.

*Все авторы прочли и одобрили окончательный вариант рукописи.*

<sup>2</sup> ГСО 10800–2016 Стандартный образец состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%2010800-2016](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%2010800-2016).

## ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р 8.735.1–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрии. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
- Hipphardt H. Certification of mass fraction of iron in Primary Reference Material BAM-Y002, BAM, Berlin, CERTIFICFTION REPORT BAM/HKi/04–05/July 2004
- Hipphardt H. Certification of mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM-Y004, BAM, Berlin, BAM/HKi/2004–12/July 2004.
- Purity determination as needed for the realization of primary standards for elemental determination – status of international comparability /Gregory C. Turk [et al.] Metrologia. 2010. P. 29–37.
- CCQM–P149 Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination. Draft B. Berlin. November, 2015.
- ГОСТ 17711–93 Сплавы медно-цинковые (латуни) литейные. Марки. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 8 с.
- ГОСТ 1020–97 Латуни литейные в чушках. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 11 с.
- ГОСТ 15527–2004 Сплавы медно-цинковые (латуни), обрабатываемые давлением. Марки. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 11 с.
- ГОСТ 2060–2006 Прутки латунные. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2007. 31 с.
- ГОСТ 1652.1–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения меди. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 12 с.
- ГОСТ 1652.2–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения свинца. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 17 с.
- ГОСТ 1652.3–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения железа. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 15 с.
- ГОСТ 1652.4–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения марганца. М.: ИПК Издательство стандартов, 1991. 13 с.
- ГОСТ 1652.5–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения олова. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 21 с.
- ГОСТ 1652.6–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения сурьмы. М.: ИПК Издательство стандартов, 1991. 15 с.
- ГОСТ 1652.7–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения висмута. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 14 с.

## REFERENCES

- GOST R 8.735.1–2014 State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for instruments measuring the content of components in liquid and solid substances and materials. Transfer of the units from the State Primary Standard based on coulometry. Moscow, Standartinform, 2015, 16 p. (In Russ.)
- Hipphardt H. Certification of mass fraction of iron in Primary Reference Material BAM-Y002, BAM, Berlin, CERTIFICFTION REPORT BAM/HKi/04–05/July 2004.
- Hipphardt H. Certification of mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM-Y004, BAM, Berlin, BAM/HKi/2004–12/July 2004.
- Gregory C. Turk [et al.] Purity determination as needed for the realization of primary standards for elemental determination – status of international comparability. Metrologia. 2010, P. 29–37.
- CCQM–P149 Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination. Draft B. Berlin. November, 2015
- GOST 17711–93 Cast copper-zink alloys (brass). Grades. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2002, 8 p. (In Russ.)
- GOST 1020–97 Casting brass in pigs. Specifications. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2001, 11 p. (In Russ.)
- GOST 15527–2004 Pressure treated copper zinc alloys (brasses). Grades. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2004, 11 p. (In Russ.)
- GOST 2060–2006 Brass rods. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2007, 31 p. (In Russ.)
- GOST 1652.1–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of copper. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 12 p. (In Russ.)
- GOST 1652.2–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of lead. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 17 p. (In Russ.)
- GOST 1652.3–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of iron. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 15 p. (In Russ.)
- GOST 1652.4–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of manganese. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 13 p. (In Russ.)
- GOST 1652.5–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of tin. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 21 p. (In Russ.)
- GOST 1652.6–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of antimony. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 15 p. (In Russ.)
- GOST 1652.7–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of bismuth. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 14 p. (In Russ.)

17. ГОСТ 1652.8–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения мышьяка. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 13 с.
18. ГОСТ 1652.9–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения серы. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 13 с.
19. ГОСТ 1652.10–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения алюминия. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 24 с.
20. ГОСТ 1652.11–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения никеля. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 13 с.
21. ГОСТ 1652.12–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения кремния. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 8 с.
22. ГОСТ 1652.13–77 Сплавы медно-цинковые. Методы определения фосфора. М.: ИПК Издательство стандартов, 1997. 10 с.
23. ГОСТ 19347–2014 Купорос медный. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2015. 35 с.
24. ГОСТ 4165–78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. 10 с.
25. ГОСТ Р 54310–2011 Медь черновая. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2011. 9 с.
26. ГОСТ Р 55685–2013 Медь черновая. Методы анализа. М.: Стандартиформ, 2014. 61 с.
27. ГОСТ 859–2014 Медь. Марки. М.: Стандартиформ, 2015. 8 с.
28. ГОСТ Р 53803–2010 Катанка медная для электротехнических целей. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2010. 12 с.
29. ГОСТ 546–2001 Катоды медные. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2007. 8 с.
30. ГОСТ 31382–2009 Медь. Методы анализа. М.: Стандартиформ, 2010. 94 с.
31. ГОСТ 25086–2011 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа. М.: Стандартиформ, 2012. 16 с.
32. Hipphardt H. Certification of mass fraction of copper in Primary Reference Material BAM-Y001, BAM, Berlin, CERTIFICFTION REPORT BAM/HKi/01–27/June 2004.
33. Зыскин В. М. Создание эталонной установки на основе кулонометрии с контролируемым потенциалом в рамках совершенствования Государственного первичного эталона ГЭТ 176 и ее измерительные возможности / В. М. Зыскин, А. В. Собина, А. Ю. Шимолин, Г. И. Терентьев // Стандартные образцы. 2016. № 2. С. 44–54. DOI:10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54.
17. GOST 1652.8–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of arsenic. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 13 p. (In Russ.)
18. GOST 1652.9–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of sulphur. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 13 p. (In Russ.)
19. GOST 1652.10–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of aluminium. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 24 p. (In Russ.)
20. GOST 1652.11–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of nickel. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 13 p. (In Russ.)
21. GOST 1652.12–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of nickel. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 8 p. (In Russ.)
22. GOST 1652.12–77 Copper-zinc alloys. Methods for the determination of silicon. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1997, 8 p. (In Russ.)
23. GOST 1652.12–77 Blue vitriol. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2015, 35 p. (In Russ.)
24. GOST 4165–78 Reageuts. Copper II sulphate pentahydrate. Specifications. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 2001, 10 p. (In Russ.)
25. GOST R 54310–2011 Blister copper. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2011, 9 p. (In Russ.)
26. GOST R 55685–2013 Blister copper. Methods of analysis. Moscow, Standartinform Publ., 2014, 61 p. (In Russ.)
27. GOST 859–2014 Copper. Grades. Moscow, Standartinform Publ., 2015, 8 p. (In Russ.)
28. GOST R 53803–2010 Copper rod for electrical purposes. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2010, 12 p. (In Russ.)
29. GOST 546–2001 Copper cathodes. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2007, 8 p. (In Russ.)
30. GOST 31382–2009 Copper. Methods of analysis. Moscow, Standartinform Publ., 2010, 94 p. (In Russ.)
31. GOST 25086–2011 Non-ferrous metals and their alloys. General requirements for methods of analysis. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 16 p. (In Russ.)
32. Hipphardt H. Certification of mass fraction of copper in Primary Reference Material BAM-Y001, BAM, Berlin, CERTIFICFTION REPORT BAM/HKi/01–27/June 2004.
33. Zyskin V. M., Shimolin A. I., Sobina A. V., Terentiev G. I. Bating a reference installation based on controlled-potential coulometry metod in the frame of improving the state primary standard GET 176 and its measurement capabilities. Standartnye obrazcy=Reference materials, 2016, no.2, pp. 44–54. (In Russ.) DOI:10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54.

34. ГОСТ 6563–75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3). М.: Стандартинформ, 2009. 49 с.

35. Зыскин В. М. Применение прецизионной кулонометрии при контролируемом потенциале для определения метрологических характеристик стандартных образцов состава веществ / В. М. Зыскин, В. Н. Гусев, Г. И. Терентьев, А. Н. Могилевский // Стандартные образцы. 2012. № 1. С. 53–60.

36. Mohr P. J., Taylor B. N., Newell D. B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014. Available: <http://physics.nist.gov/constants>

37. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 61 с.

38. РМГ 93–2015 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2016. 32 с.

34. GOST 6563–75 Technical articles made of noble metals and their alloys. Specifications. Moscow, Standartinform Publ., 2009, 49 p. (In Russ.)

35. Zyskin V. M., Gusev V. N., Terentiev G. I., Mogilevskiy A. N. The use of precise coulometry with controlled potential for the determination of metrological characteristics of certified reference materials for composition of substances. Standartnye obrazcy=Reference materials, 2012, no. 1, pp. 53–60. (In Russ.)

36. Mohr P. J., Taylor B. N., Newell D. B. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014. Available: <http://physics.nist.gov/constants>.

37. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials – Basic and statistical principles of the certification. Moscow, Standartinform Publ., 2016, 61 p. (In Russ.)

38. RMG 93–2009 GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Moscow, Standartinform, 2011, 30 p. (In Russ.)

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Зыскин Вениамин Михайлович** – ведущий инженер лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов Уральского научно-исследовательского института метрологии.

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: dina2001@yandex.ru, zuskinvm@uniim.ru

**Собина Алена Вячеславовна** – канд. техн. наук, заведующий лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов Уральского научно-исследовательского института метрологии.

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: sobinaav@uniim.ru

**Шимолин Александр Юрьевич** – старший инженер лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов Уральского научно-исследовательского института метрологии.

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Veniamin M. Zyskin** – Leading Engineer, the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology. 4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation  
e-mail: dina2001@yandex.ru, zuskinvm@uniim.ru

**Alena V. Sobina** – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology. 4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation  
e-mail: sobinaav@uniim.ru

**Alexander Yu. Shimolin** – Senior Engineer, the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology. 4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation  
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru