

■ ЭТАЛОНЫ / MEASUREMENT STANDARDS

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24

УДК 53.089.68:669.015.5

РАЗРАБОТКА ЭТАЛОНОВ СРАВНЕНИЯ
В ВИДЕ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ© Л. А. Конопелько^а, П. В. Мигаль^б, Е. П. Собина^б

^а ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
e-mail: fhi@b10.vniim.ru

^б ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»),
г. Екатеринбург, Российская Федерация
e-mail: mig@uniim.ru

Поступила в редакцию 29 апреля 2019 г., после доработки – 31 мая 2019 г.

Принята к публикации – 3 июня 2019 г.

Статья посвящена разработке эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn). Оценка массовой доли основного компонента (МДОК) выполнена косвенным способом (100% минус сумма примесей). Примесный состав материалов эталонов сравнения определен методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, восстановительного и окислительного плавления с применением Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176. Относительная расширенная неопределенность МДОК ($k=2$, $P=0,95$) в эталонах сравнения составила менее 0,01%, в гравиметрически приготовленных растворах эталона сравнения – менее 0,05% в большинстве случаев. Растворы эталонов сравнения были использованы при определении аттестованных значений массовой доли и массовой концентрации металлов в стандартных образцах состава моноэлементных растворов утвержденных типов. Относительная расширенная неопределенность аттестованных значений ($k=2$, $P=0,95$) стандартных образцов составила от 0,22% до 0,54%. Таким образом, была продемонстрирована возможность использования металлов в качестве эталонов сравнения для хранения единицы массовой доли основного компонента и ее передачи при характеристике стандартных образцов состава растворов соответствующих химических элементов. Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке государственных эталонов сравнения в виде высокочистых веществ для воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав твердых веществ» под шифром «Чистота» (2015–2016 гг.) и опытно-конструкторской работы «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке государственных эталонов сравнения в виде высокочистых

Ссылка при цитировании:

Конопелько Л. А., Мигаль П. В., Собина Е. П. Разработка эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 2. С. 15–24. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24>.

For citation:

Konopelko L. A., Migal P. V., Sobina E. P. Development of transfer measurement standards in the form of high-purity metals. Reference materials. 2019; 15 (2): 15–24. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24> (In Russ.).

* Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы под шифром «Чистота» (2015–2016 гг.) и опытно-конструкторской работы под шифром «Чистота-26» (2017–2019 гг.)

веществ для воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав твердых и жидких веществ и разработка референтных методик измерений», шифр «Чистота-2» в области физико-химических измерений состава и свойств неорганических компонентов в твердых веществах (металлы и соли) и показателей пищевой безопасности» под шифром «Чистота-2б» (2017–2019 гг.).

Ключевые слова: эталон сравнения, неопределённость, чистые вещества, прослеживаемость, массовая доля основного компонента, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24

DEVELOPMENT OF TRANSFER MEASUREMENT STANDARDS IN THE FORM OF HIGH-PURITY METALS

© Leonid A. Konopelko^a, Pavel V. Migal^b, Egor P. Sobina^b

^aD. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation
e-mail: fhi@b10.vniim.ru

^bUral Research Institute for Metrology (UNIIM), Ekaterinburg, Russian Federation
e-mail: mig@uniim.ru

Received – 29 April, 2019. Revised – 31 May, 2019.
Accepted for publication – 3 June, 2019.

The article studies the development of transfer measurement standards in the form of high-purity metals (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn). The evaluation of the mass fraction of the main component (MDOK) is performed by an indirect method (100% minus the sum of impurities). The impurity composition of the reference measurement standard materials was determined by mass spectrometry with inductively coupled plasma, reductive and oxidative melting using the State primary measurement standard of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of the component in liquid and solid substances and materials, based on coulometry, GET 176. The relative expanded uncertainty of MDOK ($k = 2$, $P = 0,95$) in the reference measurement standards was less, than 0,01%, in gravimetrically prepared solutions of the reference measurement standard it was less than 0,05% in most cases. The solutions of the reference measurement standards were used in the determination of certified values of metal mass fraction and mass concentration in reference materials for composition of mono-element solutions of approved types. The relative expanded uncertainty of certified values ($k = 2$, $P = 0,95$) of reference materials varied from 0,22% to 0,54%. Thus, it was demonstrated that metals can be used as reference measurement standards for storing a unit of the mass fraction of the main component and transferring it during characterization of reference materials for composition of solutions of the corresponding chemical elements. This work was performed within the research project «Research in the field of measurements of physicochemical composition and properties of substances, aimed at the development of State transfer measurement standards in the form of high-purity substances for reproduction and transfer of the units, characterizing chemical composition of solid substances» under the code «Purity» (2015–2017) and research and development project «Research in the field of measurements of physicochemical composition and properties of substances, aimed at the development of State transfer measurement standards in the form of high-purity substances for reproduction and transfer of the units, characterizing the chemical composition of solid substances and the development of reference measurement procedures» under the code «Purity-2» in the field of physicochemical measurements of composition and properties of inorganic components in solid substances (metals and salts) and food safety indicators under the code «Purity-2b» (2017–2019).

Key words: transfer standard, uncertainty, pure substances, traceability, mass fraction of the main component, mass spectrometry with inductively coupled plasma

Используемые в статье сокращения

СИ – международная система единиц величин
 МДОК – массовая доля основного компонента
 ГПЭ – Государственный первичный эталон

Введение

Деятельность международных метрологических организаций, таких как Консультативный комитет по количеству вещества Международного Комитета Мер и Весов (КККВ МКМВ), КОOMET и национальных метрологических институтов направлена на обеспечение единства измерений и прослеживаемости результатов измерений к международной системе единиц величин (СИ) [1]. Основной и очень важной частью системы прослеживаемости результатов измерений являются материалы с известным (сертифицированным) значением содержания компонентов и установленными неопределенностями этих значений (стандартные образцы утвержденного типа). Для их создания необходимы чистые вещества, аттестованные на более высоком – эталонном уровне, т. е. эталоны сравнения.

Эталон сравнения представляют собой твердые чистые неорганические вещества с установленным значением массовой доли основного компонента (МДОК) с наивысшей точностью или с точностью, достаточной для передачи единицы величины от Государственного первичного эталона (ГПЭ) следующим звеньям поверочной схемы. Эталоны сравнения исследуют в соответствии с методиками воспроизведения единиц величин, характеризующих содержание компонентов с использованием Государственных первичных и вторичных эталонов, включают в состав ГПЭ.

Обзор литературы

В документе [2] даны рекомендации по выбору материала эталона сравнения и способу оценки чистоты исходя из целевой неопределенности МДОК. Этот документ составлен с учетом международных тенденций в области метрологического применения чистых веществ [3–5] и опробован с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176¹

¹ ГЭТ 176-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397860>.

Abbreviations used in the article

SI – the international system of units
 MDOK – mass fraction of the main component
 GGE – State primary etalon

в сличениях CCQM-P107.1 «Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes» [6], CCQM-P149 «Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination» [7] (представлены результаты, полученные косвенным способом) и COOMET 645/RU/14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной канке марки КМ6 М0016 для определения чистоты меди» [8] (представлены результаты, полученные как прямым, так косвенным способом).

Эталон сравнения, как и их зарубежные аналоги: Primary reference material; primary material [9], принципиально отличаются от чистых материалов, представленных на рынке, достоверностью и полнотой определения МДОК и могут быть использованы как основа для обеспечения прослеживаемости измерений единиц величин, характеризующих состав веществ и материалов. С учетом международного опыта [1,10] является целесообразным создание иерархической системы передачи единиц величин во главе с эталонами сравнения и далее через их растворы (Primary calibration solution; primary elements solutions [11]) к коммерческим стандартным образцам, с помощью которых проводят калибровку аналитического оборудования в испытательных лабораториях (рис. 1).

Материалы и методы

В качестве материалов эталонов сравнения были выбраны чистые металлы в виде компактных слитков, кусков или дробы (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mn, Ni, Pb, V, Zn за исключением молибдена, материал которого – порошок) для минимизации поверхности, на которой могут накапливаться примеси из окружающей среды. Для приготовления растворов использовали очищенные путем некипящей дистилляции азотную и плавиковую кислоты и деионизованную воду. Взвешивание проводили на весах I специального класса точности Mettler-Toledo AG, XP205; A&D Company Ltd., GX-1000.

Примесный состав материала эталона сравнения определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICPMS, PerkinElmerInc, NexION 300D, NexION 2000), восстановительного (CGHE, Eltra GmbH ELEMENTRAC ONH-p) и окислительного плавления (CGHE, BrukerElemental GmbH, G4 ICARUS). Оценки

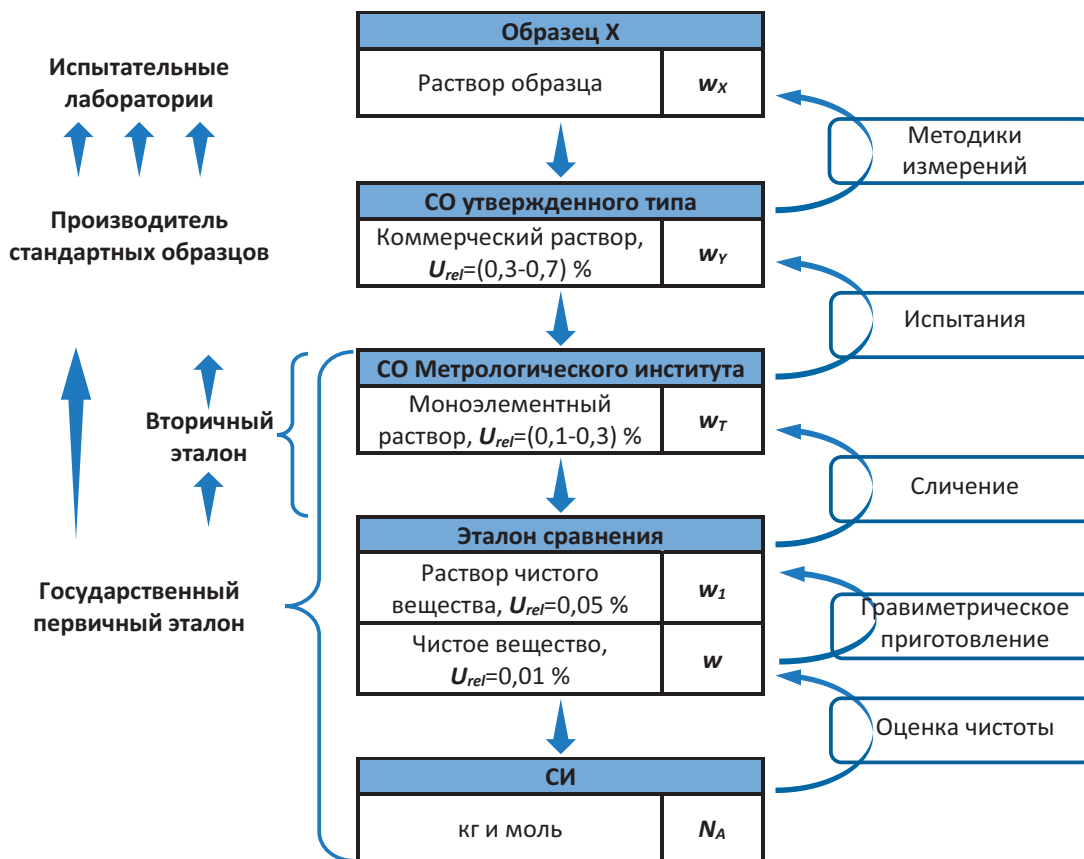


Рис. 1. Цепочка метрологической прослеживаемости для элементного анализа. Она показывает связь массовой доли w_x элемента в неизвестном образце X с СИ,

где: N_A – постоянная Авогадро; U_{rel} – относительная расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$) [12]

Fig. 1. Metrological traceability chain for elemental analysis. It shows the relationship of mass fraction w_x of an element in an unknown sample X with the SI, where: N_A is Avogadro constant; U_{rel} is a relative expanded uncertainty ($k=2$; $P=0,95$) [12]

МДОК эталона сравнения (w) и ее расширенной неопределенности (U , $k=2$, $P=0,95$) получены по уравнениям

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

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

где x_i – массовая доля i -й обнаруженной примеси;
 n – количество обнаруженных примесей;
 y_j – предел обнаружения, установленный для j -й примеси по 3σ критерию;
 r – количество пределов обнаружения;
 $u(x_i)$ – стандартная неопределенность измерений i -й примеси;

u_h – оценка стандартной неопределенности от неоднородности, оцененная по формуле

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

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

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

S_{HI} – стандартное отклонение однородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего среднего.

Передача единицы массовой доли компонента от эталонов сравнения стандартным образцам растворов элементов произведена на основе компаративных

измерений относительных сигналов компонента и внутреннего стандарта методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, PerkinElmerInc, Optima 7300DV) [13]. Для калибровки были использованы растворы эталонов сравнения, приготовленные гравиметрически. Ниже приведены уравнение измерений массовой доли компонента (w_2) в материале стандартного образца моноэлементного раствора и уравнение для оценки массовой доли компонента (w_1) в растворе эталона сравнения [14]:

$$w_2 = w_1 \cdot \frac{m_{Sample.1}}{m_{Sample.2}} \cdot \frac{m_{IntSt.2}}{m_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{Analyte.2}}{I_{Analyte.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.1}}{I_{IntSt.2}} \cdot K, \quad (4)$$

$$w_1 = K_{stab} \cdot K_{homo} \cdot K_{evap} \cdot \left(w_{blank} + \frac{m_n \cdot w \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} - 1 \right)}{m_r \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_n} - 1 \right)} \right), \quad (5)$$

где $m_{Sample.1}$ – 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 растворах эталона сравнения и стандартного образца соответственно, мВ-нм;

$I_{IntSt.1}, I_{IntSt.2}$ – интенсивности эмиссии внутреннего стандарта в растворах эталона сравнения и стандартного образца соответственно, мВ-нм;

K – эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений;

$K_{stab}, K_{homo}, K_{evap}$ – 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);

m_{blank} – массовая доля компонента в бланке, %;

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.

Результаты исследования

Обобщенные результаты исследований по разработке эталонов сравнения представлены в табл. 1.

С учетом того, что относительная расширенная неопределенность МДОК в растворе эталона сравнения обычно не хуже 0,05 %, относительная расширенная

Таблица 1. Характеристики разработанных эталонов сравнения

Table 1. Characteristics of the developed transfer measurement standards

Элемент	w , %	Сумма x_i , %	Сумма y_j , %	u_n , %	$U (k=2, P=0,95)$, %
V	99,9377	0,0554	0,0138	0,0016	0,0084
Cr	99,9875	0,0040	0,0171	0,0008	0,0076
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	0,0017	0,0061
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
Ag	99,9618	0,0369	0,0027	0,0021	0,0046
Pb	99,9960	0,0006	0,0067	0,0001	0,0051
Mo	99,7364	0,2636	0,0003	0,0182	0,0368
Ge	99,9966	0,0004	0,0031	0,0004	0,0026

неопределенность массовой доли этого компонента в стандартном образце состава раствора будет порядка 0,3–0,7 % в зависимости от его стабильности или назначенного срока годности. Метрологические характеристики первых партий стандартных образцов с номинальным значением массовой концентрации

1000 мг/дм³ представлены в табл. 2.

Типичные бюджеты неопределенностей массовой доли компонента (w_2) в материале стандартного образца состава моноэлементного раствора и массовой доли компонента (w_1) в растворе эталона сравнения приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 2. Метрологические характеристики разработанных стандартных образцов
Table 2. Metrological characteristics of the developed reference materials

Элемент	№ ГСО	Массовая доля, млн ⁻¹	$U_{rel}(k=2, P=0,95), \%$	Массовая концентрация, мг/дм ³	$U_{rel}(k=2, P=0,95), \%$
V	11235–2018	984,3	0,36	1000,0	0,54
Cr	10946–2017	984,0	0,23	1000,1	0,36
Mn	10954–2017	983,7	0,23	999,8	0,36
Fe	10938–2017	983,9	0,23	1000,1	0,36
Co	10950–2017	983,7	0,24	1000,2	0,36
Ni	11247–2018	987,9	0,38	999,7	0,52
Cu	10942–2017	983,6	0,22	1000,1	0,44
Zn	11243–2018	989,9	0,39	1000,7	0,54
Cd	11255–2018	984,5	0,33	1000,0	0,49
Pb	11251–2018	988,4	0,39	999,5	0,54
Ge	10926–2017	960,9	0,27	1000,2	0,40

Таблица 3. Типичный бюджет неопределенности массовой доли компонента в материале стандартного образца состава моноэлементного раствора с учетом корреляций между величинами интенсивности эмиссии компонента и внутреннего стандарта

Table 3. Typical uncertainty budget for mass fraction of a component in a reference material for composition of mono-element solution, correlations between the values of emission intensity of the component and the internal standard taken into account

Источник		Значение	u	Единица величины	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в растворе эталона сравнения	w_1	999,95	0,24	млн ⁻¹	1,000	$5,8 \cdot 10^{-2}$	3,37
Масса раствора эталона сравнения	$m_{Sample.1}$	2,5063	0,0002	г	399,0	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,37
Масса раствора стандартного образца	$m_{Sample.2}$	2,5020	0,0002	г	-399,7	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,37
Масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt.1}$	20,9754	0,0002	г	-47,68	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,01
Масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$m_{IntSt.2}$	20,6651	0,0002	г	48,40	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,01
Интенсивность эмиссии компонента в растворе эталона сравнения	$I_{Analyte.1}$	1714930	1187	мВ · нм	$-6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$	28,0

Продолжение табл. 3
Table 3 continuation

Источник		Значение	u	Единица величины	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Интенсивность эмиссии компонента в растворе стандартного образца	$I_{Analyte.2}$	1 713 523	1110	мВ · нм	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	24,5
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt.1}$	1 260 433	770	мВ · нм	$8 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	21,8
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt.2}$	1 242 715	695	мВ · нм	$-8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	18,3
Эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений	K	1	$1,99 \cdot 10^{-4}$	1	1000,1	$4,0 \cdot 10^{-2}$	2,32
Повторяемость	w_2	1000,10	0,13	млн ⁻¹	1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,96
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$r(I_{Analyte.1}; I_{IntSt.1})$	0,94824	$9,1 \cdot 10^5$	1	$-5 \cdot 10^{-7}$	$-8,0 \cdot 10^{-1}$	-46,8
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$r(I_{Analyte.2}; I_{IntSt.2})$	0,93265	$7,7 \cdot 10^5$	1	$-5 \cdot 10^{-7}$	$-6,8 \cdot 10^{-1}$	-39,5
Стандартная неопределенность типа А	u_A	0,3514		млн ⁻¹			
Стандартная неопределенность типа В	u_B	0,3321		млн ⁻¹			
Суммарная стандартная неопределенность	$u_c(w_2)$	0,48		млн ⁻¹			
Расширенная неопределенность ($k=2, P=0,95$)	$U(w_2)$	0,97		млн ⁻¹			

Таблица 4. Типичный бюджет неопределенности массовой доли компонента в растворе эталона сравнения меди высокой чистоты

Table 4. Typical uncertainty budget for mass fraction of a component in high-purity copper solution of a transfer measurement standard

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
Плотность воздуха	ρ_a	1,1336	0,0079	кг/м ³	$-8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	1,5

Продолжение табл. 4
Table 4 continuation

Источник		Значение	<i>u</i>	Единица величины	<i>c</i>	<i>u·c</i>	<i>u·c, %</i>
Описание	Обозначение						
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		‰	* по потере массы в бутылках Nalgene вместимостью 125 см ³ ПЕНД за 1 месяц		
Суммарная стандартная неопределенность	$uc(w_1)$	0,00024		‰			
Расширенная неопределенность ($k=2, P=0,95$)	$U(w_1)$	0,00048		‰			

Обсуждение и заключения

На основании изложенного выше можно сделать следующие основные выводы.

1. Разработаны 13 эталонов сравнения в виде чистых металлов, которые в большинстве случаев позволяют хранить единицу МДОК с относительной расширенной неопределенностью ($k=2, P=0,95$) не хуже 0,01 %.

2. Эталоны сравнения включены в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176.

3. Гравиметрическое приготовление растворов эталонов сравнения с относительной расширенной неопределенностью ($k=2, P=0,95$) не хуже 0,05% позволяет передать единицу массовой доли компонента стан-

дартным образцам состава растворов элементов с относительной расширенной неопределенностью ($k=2, P=0,95$) порядка (0,1–0,3)%.

Вклад соавторов

Конопелько Л. А.: концепция и инициация исследования, методическая поддержка, общее руководство работами, анализ результатов.

Мигаль П. В.: определение замысла и методологии статьи, анализ литературы, получение и обработка экспериментальных данных, работа с текстом статьи.

Собина Е. П.: анализ литературы, критический анализ результатов, доработка текста статьи.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений / С. В. Медведевских [и др.] // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 58–67.

2. МИ 3560–2016 Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах.

REFERENCES

1. Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Migal P. V., Goryaeva L. I., Gorbunova E. M., Tabatchikova T. N. et al. On the use of pure inorganic substances in metrology of analytical measurements. Reference materials. 2014;(3):58–67. (In Russ.)

2. MI 3560–2016 Recommendation. GSE. Estimation of uncertainty in measurements of the mass fraction of the main component in inorganic substances.

3. Vogl J., Kipphardt H., Richter S., Bremser W. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison // *Metrologia*. 2018. Vol. 55 No. 2. pp. 211–221. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa677>
4. Vogl J. CCQM–IAWG17–28 Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. // CCQM working group on inorganic analysis [сайт]. URL: https://www.bipm.org/wg/CCQM/IAWG/Allowed/April_2017/CCQM–IAWG17–28.pdf. (дата обращения: 15.03.2019).
5. High purity metals as primary calibration materials for elemental analysis—their importance and their certification / R. Matschat [et al.] // *Materials Transactions*. 2002. Vol. 43. No. 2, pp. 90–97. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.90>
6. Vogl J., Kipphardt H., H. J. Heinrich, Sobina E., Tabatchikova T. 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.
7. Vogl J. 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 B2016.
8. COOMET 645/RU/14 Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М0016 для определения чистоты меди.
9. Kipphardt H., Matschat R., Vogl J. et al. Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination – status of international comparability // *Accreditation and Quality Assurance*. 2010. Vol. 15 No. 1. pp. 29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>.
10. Salit M. L., Turk G. C., Lindstrom A. P., Butler T. A., Beck II C. M., Norman B. Single-element solution comparisons with a high-performance inductively coupled plasma optical emission spectrometric method // *Anal. Chem.*, 2001. No. 73, pp. 4821–4829. <https://doi.org/10.1021/ac0155097>.
11. 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.
12. Richter W., Guttler B. A national traceability system for chemical measurements // *Accreditation and Quality Assurance*. 2003. Vol. 8. No. 10. pp. 448–453. <https://doi.org/10.1007/s00769-003-0682-0>
3. Vogl J., Kipphardt H., Richter S., Bremser W. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison. *Metrologia*. 2018;55(2):211–221. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa677>
4. Vogl J. CCQM–IAWG17–28 Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. Available at: https://www.bipm.org/wg/CCQM/IAWG/Allowed/April_2017/CCQM–IAWG17–28.pdf. [accessed 15 March 2019].
5. Matschat R., Czerwensky M., Pattberg S., Heinrich H. J., Tutschku S. High purity metals as primary calibration materials for elemental analysis—their importance and their certification. *Materials Transactions*. 2002;43(2):90–97. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.90>
6. Vogl J., Kipphardt H., H. J. Heinrich, Sobina E., Tabatchikova T. 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.
7. Vogl J. 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 B2016.
8. COOMET 645 / RU / 14 Pilot comparisons in the field of measuring the mass fraction of copper and impurities in oxygen-free copper wire rod of the KMb M001b brand to determine the purity of copper.
9. 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 realization of primary standards for elemental determination – status of international comparability. *Accreditation and Quality Assurance*. 2010;15(1):29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>.
10. Salit M. L., Turk G. C., Lindstrom A. P., Butler T. A., Beck II C. M., Norman B. Single-element solution comparisons with a high-performance inductively coupled plasma optical emission spectrometric method. *Anal. Chem.* 2001;73:4821–4829. <https://doi.org/10.1021/ac0155097>.
11. Migal P. V., Medvedevskikh S. V., Firsanov V. A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material. *Reference materials*. 2019;15(1): 5–13. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2015-15-1-5-13>. (In Russ.).
12. Richter W., Guttler B. A national traceability system for chemical measurements. *Accreditation and Quality Assurance*. 2003;8(10):448–453. <https://doi.org/10.1007/s00769-003-0682-0>

13. Traceability system for elemental analysis / H. Kipphardt [et al.] // Accreditation and Quality Assurance. 2006. Vol. 10. No. 11, pp. 633–639. <https://doi.org/10.1007/s00769-005-0084-6>

14. 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).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Конопелько Леонид Алексеевич – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
e-mail: fhi@b10.vniim.ru
ORCID: 0000-0002-4942-8329

Мигаль Павел Вячеславович – заместитель заведующего лабораторией метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ».

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

Собина Егор Павлович – канд. хим. наук, заместитель директора по инновациям, заведующий лабораторией метрологического обеспечения и nanoиндустрии Уральского научно-исследовательского института метрологии, член-корреспондент Метрологической академии.

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: 251@uniim.ru
ORCID: 0000-0001-8489-2437

13. Kipphardt H., Matschat R., Rienitz O., Schiel D., Gernand W., and Oeter D. Traceability system for elemental analysis // Accreditation and Quality Assurance. 2006. Vol. 10. No. 11, pp. 633–639. <https://doi.org/10.1007/s00769-005-0084-6>

14. Gregory C. Turk and Marc L. Salit. A practical tool for establishing traceability in chemical measurements // NIST. 2006. Available at: <http://www.nist.gov/mml/csd/inorganic/upload/turk.pdf> (accessed 17.11.2015).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid A. Konopelko – D. Sc. (Engineering), Professor, Principal researcher D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM). 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russian Federation
e-mail: fhi@b10.vniim.ru

Pavel V. Migal – Deputy Head of the Laboratory 251 UNIIM. 4 Krasnoarmeyskaya st., Ekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: mig@uniim.ru

Egor P. Sobina – Ph. D. (Chem.), Deputy Director for Innovation, Head of laboratory of metrological assurance and nanoindustry, Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), corresponding member of the Russian Academy of Metrology. 4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation
e-mail: 251@uniim.ru
ORCID: 0000-0001-8489-2437