

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ИСП-СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА РАСТВОРА МАССОВОЙ ДОЛИ СВИНЦА

© А. А. Стахеев, Т. П. Столбоушкина

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»
(ФГУП «ВНИИФТРИ»), Московская обл., р.п. Менделеево, Российская Федерация
e-mail: mera@vniiftri.ru

Поступила в редакцию – 01 июня 2019 г., после доработки – 20 июня 2019 г.

Принята к публикации – 20 июня 2019 г.

Введение. Для метрологического обеспечения высокоточных методов масс-спектрометрии и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой во Всероссийском научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений (ФГУП «ВНИИФТРИ») были начаты работы по разработке стандартных образцов массовой доли металлов в растворе, предназначенных специально для методов с индуктивно связанной плазмой (ИСП-СО).

Материалы и методы. ИСП-СО представляет собой раствор с аттестованным значением массовой доли свинца, упакованный во флаконы из полиэтилена высокого давления вместимостью 4, 8, 15, 30, 60 или 125 см³. Установление аттестованного значения массовой доли свинца в растворе выполнено по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления и подтверждено на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018.

Результаты и обсуждения. Диапазон допускаемых аттестованных значений массовой доли свинца в ИСП-СО составляет (800–1200) мг/кг, массовой концентрации свинца. Расширенная неопределенность аттестованного значения составляет 0,5%. Разработанный ИСП-СО раствора массовой доли свинца позволит обеспечить метрологическую прослеживаемость измерений в неорганическом анализе методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС от государственного первичного эталона ГЭТ 217-2018.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, вода, водный раствор, стандартный образец, свинец, анализ воды, неорганический компонент

Ссылка при цитировании:

Стахеев А. А., Столбоушкина Т. П. Разработка и испытания ИСП-стандартного образца состава раствора массовой доли свинца // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 4. С. 25–31. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-4-25-31.

For citation:

Stakheev A. A., Stolboushkina T. P. Developing and testing a certified reference material of the lead mass fraction in solutions for measurements using inductively coupled plasma methods. Reference materials. 2019; 15(4): 25–31. DOI 10.20915/2077-1177-2019-15-4-25-31 (In Russ.).

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer.

DEVELOPING AND TESTING A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF THE LEAD MASS FRACTION IN SOLUTIONS FOR MEASUREMENTS USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA METHODS

Aleksei A. Stakheev, Tatiana P. Stolboushkina

All-Russian Scientific Research Institute for Optical and Physical Measurements,
Moscow region, Mendeleevo, Russian Federation
e-mail: stolboushkina@vniiftri.ru

Received – 01 June, 2019; Revised – 20 June, 2019.

Accepted for publication – 20 June, 2019.

For the metrological assurance of the high-precision inductively coupled plasma (ICP) mass spectrometry and optical emission spectroscopy methods, the All-Russian Scientific Research Institute for Optical and Physical Measurements (VNIIFTRI) has launched works on the development of reference materials (RMs) of the mass fraction of metals in solutions specifically intended for measurements using inductively coupled plasma methods (ICP-CRM). The ICP-CRM under development was represented by a solution with the certified value of the lead mass fraction. The ICP-CRM was packed in high-density polyethylene bottles with the capacity of 4, 8, 15, 30, 60 and 125 cm³. The certified value of the lead mass fraction in the solution was established by the preparation method and confirmed by the GET 217-2018 State Primary Standard for units of the mass fraction and mass (molar) concentration of inorganic components in aqueous solutions based on gravimetric and spectral methods.

The permissible certified values of the lead mass fraction in the developed ICP-CRM are shown to range from 800 mg / kg to 1200 mg / kg. The uncertainty in the certified value is expressed as expanded uncertainty, $U = 0,5\%$ at 95% confidence, and is calculated in accordance with ISO/IEC 17025 according to GUM (Guidelines to Uncertainty in Measurement). The developed ICP-CRM solution of the lead mass fraction can be used for ensuring the metrological traceability of measurements in inorganic analyses using ICP-MS and ICP-OES to the GET 217-2018.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, water, aqueous solution, standard, reference material, lead, water analysis, inorganic component

Введение

Контроль содержания неорганических компонентов в различных веществах и материалах – чрезвычайно важная проблема, в решении которой заинтересованы практически все отрасли науки и промышленности. В современных условиях технического прогресса и развивающейся высокими темпами промышленности, а также неуклонного увеличения плотности населения с каждым годом становится все более актуальным вопрос контроля качества различных веществ и материалов. Обширные области аналитической химии связаны с измерением содержания самых различных компонентов: от незаменимых макро- и микроэлементов до высокотоксичных и ядовитых элементов в большом разнообразии матриц. Этот вопрос актуален и в охране окружающей среды, и в здравоохранении, и на промышленных предприятиях, и особенно в тех областях,

где речь идет о здоровье людей. Так, например, в некоторых регионах было показано, что контроль качества воды и своевременное принятие мер по её улучшению могут предотвратить неблагоприятные последствия для здоровья населения, что, в свою очередь, позволит сократить расходы на здравоохранение. Возрастающие требования к контролю качества продукции привели к повышению требований к методам измерений. При выборе метода анализа химии ориентируются на многие параметры. Самый главный критерий выбора – метод должен обеспечивать необходимый диапазон измеряемых концентраций и требуемую точность результатов измерений. При условии, что основной критерий выполнен, химики-аналитики учитывают и другие факторы, такие как скорость и удобство метода. Ввиду своих неоспоримых достоинств, таких как многоэлементность, низкие пределы обнаружения, большой ли-

нейный диапазон концентраций и высокая степень автоматизации, для выполнения неорганического анализа широкое распространение получили методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС).

Ключевым условием успешного внедрения в лабораториях высокоточных методов ИСП-МС и ИСП-ОЭС является их обеспечение стандартными образцами (СО).

Целью настоящей работы является разработка и испытания стандартных образцов массовой доли свинца в растворе, предназначенных для методов с индуктивно связанной плазмой (ИСП-СО), которые позволят обеспечить метрологическую прослеживаемость измерений массовой доли и массовой концентрации свинца методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС.

Литературный обзор

В последние годы понятие «метрологическая прослеживаемость» в химических измерениях получило чрезвычайно важное значение [1]. В соответствии с [2] в Российской Федерации должны применяться эталоны единиц величин, прослеживаемые к государственным первичным эталонам соответствующих единиц величин, все результаты измерений, выполняемых в сфере государственного регулирования, также должны быть прослеживаемыми к государственным первичным эталонам. С целью обеспечения единства измерений в области физико-химических измерений состава жидких и твердых веществ и материалов был разработан комплекс государственных первичных эталонов, в состав которого входит Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018, утвержденный приказом Росстандарта от 17 июля 2018 г. № 1482 [3].

Наиболее рациональным способом достижения сопоставимых и достоверных результатов измерений методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС в испытательных и аналитических лабораториях является установление метрологической прослеживаемости измерений с помощью стандартных образцов состава. Как и любые другие методы, ИСП-МС и ИСП-ОЭС также имеют свои ограничения и недостатки [4–9]. Одним из самых основных ограничений являются интерференции. Поэтому к СО, которые предполагается применять для градуировки ИСП-МС и ИСП-ОЭС, предъявляются специфические требования, в том числе к их примесному составу. Так, например, крайне нежелательно использовать СО,

при производстве которых используется стеклянная лабораторная посуда и тем более те СО, которые выпускаются в стеклянной таре, поскольку из стекла происходит выщелачивание примесных элементов, которые могут значительно повлиять на результаты измерений. В паспорте СО следует также указывать его примесный состав – это, в свою очередь, позволит оценить возможные интерференции при измерениях целевого компонента.

Методы ИСП-МС и ИСП-ОЭС являются широко признанными методами для достижения точных результатов измерений элементного анализа [10–14]. Низкие пределы обнаружения позволяют контролировать содержания различных элементов на уровне (10^{-7} – 10^{-10})%. Среди всех химических элементов особую опасность для живых организмов представляют соединения свинца, кадмия и ртути, относящиеся к ядам кумулятивного действия [15]. Эти металлы могут накапливаться в организме человека из продуктов питания и вызывать серьезные заболевания, даже если их содержание находится на микроуровне. В связи с этим во ВНИИФТРИ разработку ИСП-СО массовой доли элементов начали с тяжелых и токсичных элементов, одним из которых является свинец.

Материалы и методы

Материал ИСП-СО состава раствора массовой доли свинца представляет собой водный раствор свинца, подкисленный азотной кислотой. Изготовление ИСП-СО массовой доли свинца в водном растворе во ФГУП «ВНИИФТРИ» было решено реализовать следующим образом. При проведении предварительных экспериментов в качестве исходного материала для приготовления ИСП-СО свинца был сделан выбор в пользу его соли – нитрата свинца. Была также подобрана подходящая тара – бутылки различного объема (30, 60 и 125 см³) из полиэтилена высокой плотности, и соответствующий растворитель – слабоконцентрированный водный раствор азотной кислоты, который обеспечит полное растворение исходного материала и стабильность ИСП-СО. Поскольку основная часть загрязнений, которая может быть внесена в материал СО – это загрязнения, содержащиеся в воде и реактивах, особое внимание было уделено процессу их очистки. Был разработан метод очистки нитрата свинца, для получения чистой воды была подобрана многоступенчатая система очистки, а для очистки азотной кислоты был выбран метод двухступенчатой перегонки без кипения. Кроме того, большое внимание было уделено подбору и предварительной очистке специальной полимерной

посуды – как лабораторной, так и предназначенной для дальнейшего использования в качестве тары СО.

Для оценки чистоты исходного материала был выбран метод «100 % – сумма примесей». Так, из 100 % были вычтены все найденные примесный элементы, а элементы, концентрации которых были ниже предела обнаружения, были учтены путем вычитания из 100 % половины предела их обнаружения. Таким образом, массовая доля основного компонента (W) была рассчитана по формуле 1:

$$W = 100\% - \sum_i \omega_i - \sum_j \frac{LOD_j}{2}, \quad (1)$$

где ω – массовая доля обнаруженных примесных элементов, %;

LOD – предел обнаружения необнаруженных примесных элементов, %.

Примесный состав растворителя (азотной кислоты и воды) оценивался после этапа очистки на эталонном комплексе аналитической аппаратуры ГЭТ 217-2018. Схема приготовления СО из нитрата свинца представлена на рис. 1.

Массовая доля аттестуемого компонента (свинца) в растворе оценивалась по формуле (2):

$$C_{am} = \frac{W \cdot c_c \cdot m_c + c_p \cdot (m_{p-pa} - m_c)}{m_{p-pa}}, \quad (2)$$



Рис. 1. Блок-схема приготовления стандартного образца массовой доли свинца из материалов отечественного производства
Fig. 1. Block diagram describing the preparation of a CRM of the lead mass fraction

где W – массовая доля основного компонента в исходном веществе;

c_c, c_p – массовая доля аттестуемого компонента в исходном веществе и растворителе соответственно;

m_c, m_{p-pa} – масса навесок исходного вещества и материала СО.

Результаты и обсуждения

Разрабатываемый ИСП-СО состава раствора массовой доли свинца представляет собой флаконы с растворами вместимостью 4, 8, 15, 30, 60 и 125 см³ (рис. 2).

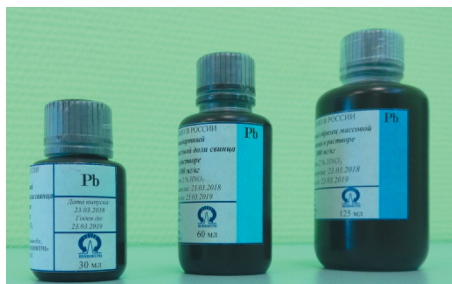


Рис. 2. Разрабатываемые ИСП-СО состава раствора массовой доли свинца

Fig. 2. ICP-CRM of the lead mass fraction

Для обеспечения надежности аттестации значения массовой доли свинца в разработанном ИСП-СО было решено применять два независимых метода аттеста-

ции: метод расчетно-экспериментального гравиметрического приготовления и метод измерений массовой доли свинца на ГЭТ 217-2018. Результаты измерений, полученные по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления (РЭПП), согласуются с результатами измерений, проведенных по аттестованной методике измерений на ГЭТ 217-2018 в рамках их неопределенностей, а также с результатами компаративных измерений изготовленных ИСП-СО со стандартными образцами других производителей. В качестве аттестованного значения принято значение по РЭПП.

Неопределенность измерений аттестованного значения массовой доли компонента в растворе рассчитывается в соответствии с [16–17]. Составляющие неопределенности измерений для гравиметрического приготовления раствора массовой доли свинца представлены на рис. 3 в виде диаграммы «причина-следствие».

Суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения массовой доли компонента в ИСП-СО определяется по формуле (3):

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{stab}^2}, \quad (3)$$

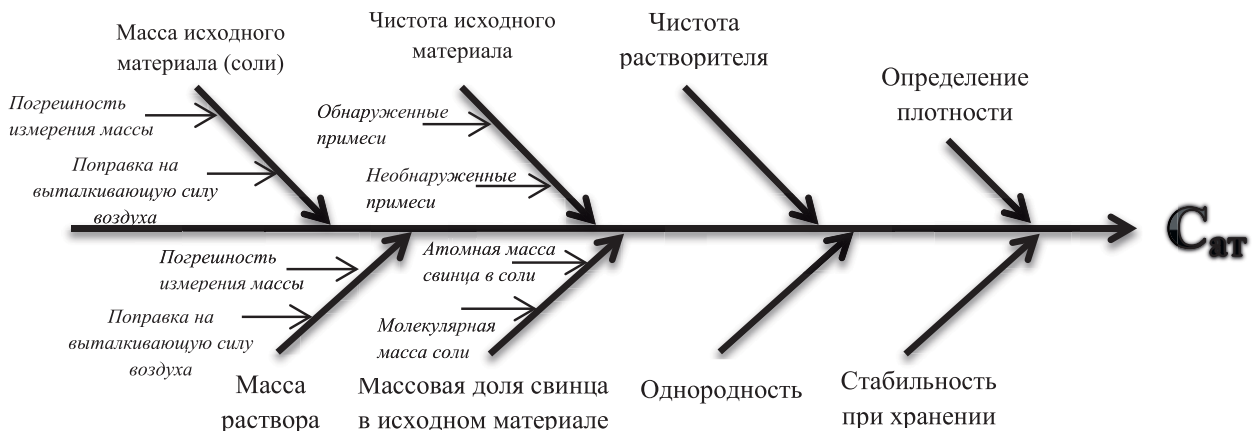


Рис. 3. Диаграмма «причина-следствие» для составляющих неопределенности измерений гравиметрического приготовления
Fig. 3. A cause-and-effect diagram for the components of measurement uncertainty associated with gravimetric preparation

Таблица 1. Метрологические характеристики ИСП-стандартного образца состава раствора массовой доли свинца

Table 1. Metrological characteristics of the ICP-standard sample composition of the solution of the mass fraction of lead

Аттестуемая характеристика	Обозначение единицы величины	Интервал допустимых аттестованных значений СО	Границы допустимых значений относительной погрешности аттестованного значения СО (P=0,95), %	Допускаемое значение относительной расширенной неопределенности аттестованного значения СО (k=2; P=0,95), %
Массовая доля свинца	мг/кг	от 800 до 1200	± 0,5	0,5

тод – гравиметрический метод приготовления растворов, а указанная плотность раствора позволит (в случае необходимости) перейти к более привычному и экспрессному волюмометрическому способу.

Вклад соавторов

Столбоушкина Т. П.: проведение экспериментов, получение экспериментальных данных, разработка

методики приготовления и измерений, сбор литературных данных.

Стахеев А. А.: концепция исследования, определение замысла статьи, анализ и доработка текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. De Bièvre P., Dybkaer R., Fajgelj A., Hibbert D. B. Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. № 10. pp. 1873–1935.
2. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 года: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. // Рос. газета. 2008. 2 июля.
3. Добровольский В. И., Стахеев А. А., Столбоушкина Т. П. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018 // Измерительная техника, 2018, № 11. С. 3–5.
4. Turner B. L., Bielnicka A. W., Dalling J. W., Wolf J. A. Interference by Iron in the Determination of Boron by ICP-OES in Mehlich-III Extracts and Total Element Digests of Tropical Forest Soils // Communications in soil science and plant analysis. 2016. Vol. 47. № 21, pp. 2378–2386.
5. Mozafar A., Oertli J. J., Tuor D., Roesch T. Calibration of ICP to reduce the interference of Na with the determination of K // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 1990. Vol. 21. № 13. pp. 1607–1617.
6. Zbiral J. Determination of potentially dangerous elements in soil extracts by atomic emission spectrophotometry-ICP: Correction of interferences // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 1996. Vol. 27. № 5. pp. 1527–1536.
7. Morgalla M. H., Mettenleiter H., Katzenberger T. ICP measurement accuracy: the effect of temperature drift // Design of a laboratory test for assessment of ICP transducers, Journal of Medical Engineering & Technology. 1999. Vol. 23. № 1. pp. 10–14.
8. Zhong J., Dujovny M., Park H. K., Perez E., Perlin A. R., Diaz F. G. // Advances in ICP monitoring techniques // Neurological Research. 2003. Vol. 25. № 4. pp. 339–350.
9. Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. Образование ионов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 276 с.

REFERENCES

1. De Bièvre P., Dybkaer R., Fajgelj A., Hibbert D. B. Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. 2011;83(10):1873–1935. Doi:10.1351/PAC-REP-07-09-39.
2. Federal law «On ensuring the uniformity of measurements», No FZ-102 of 26.06.2008. http://fundmetrology.ru/depositary/01_npa/102-fz_2015.pdf. (In Russ.)
3. Dobrovolskiy V. I., Stakheev A. A., Stolboushkiina T. P. National primary standard for the units of mass fraction and mass (molar) concentration of inorganic components in aqueous solutions based on gravimetric and spectral methods GET 217-2018 // Measurement Techniques, 2018;(11);3–5. (In Russ.)
4. Turner B. L., Bielnicka A. W., Dalling J. W., Wolf J. A. Interference by Iron in the determination of boron by ICP-OES in mehlich-III extracts and total element digests of tropical forest soils. Communications in soil science and plant analysis. 2013;47(21):2378–2386.
5. Mozafar A., Oertli J. J., Tuor D., Roesch T. Calibration of ICP to reduce the interference of Na with the determination of K. Communications in soil science and plant analysis. 1990;21(13):1607–1617.
6. Zbiral J. Determination of potentially dangerous elements in soil extracts by atomic emission spectrophotometry-ICP: Correction of interferences. Communications in soil science and plant analysis. 1996;27(5):1527–1536.
7. Morgalla M. H., Mettenleiter H., Katzenberger T. ICP measurement accuracy: the effect of temperature drift. Design of a laboratory test for assessment of ICP transducers. Journal of Medical Engineering & Technology. 1999;23(1):10–14. Doi:10.1080/030919099294375
8. Zhong J., Dujovny M., Park H. K., Perez E., Perlin A. R., Diaz F. G. Advances in ICP monitoring techniques. Neurological research 2003;25(4):339–350.
9. Pupyshv A. A., Surikov V. T. Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. Formation of ions. Ekaterinburg, UrO RAN, 2006. 276 p. (In Russ.)

10. Chung Y. S., Young Ju Chung, Kyung Haeng Cho, Joung Hae Lee. Determination of trace and toxic elements in Korean rice CRM by INAA, ICP and AAS // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1997. Vol. 215. № 1. pp. 129–134.
11. Fernández-Turiel J. L., Llorens J.F., Roig A., Carnicero M., Valero F. Monitoring of drinking water treatment plants using ICP-MS // *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2000. 74:1–2, pp. 87–103.
12. Št'astná M., Němcová I., Zýka J. ICP-MS for the Determination of Trace Elements in Clinical Samples // *Analytical Letters*. 1999. Vol. 32. № 13. pp. 2531–2543.
13. Masson P., Dalix T., Bussièrè S. Determination of Major and Trace Elements in Plant Samples by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry // *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. 2010. Vol. 41. № 3. pp. 231–243.
14. Shraavan Kumar Konda, Boggavarapu Kiran, Carey J. Hardaway, Joseph Sneddon. Determination of copper, iron, lead, magnesium, manganese, and potassium in rice from India and United States by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Instrumentation Science & Technology*. 2014. Vol. 42. № 6. pp. 646–651.
15. Степин Б. Д., Цветков А. А. Неорганическая химия Учебник для хим. и химико-технол. спец. вузов. М.: Высшая школа, 1994. 608 с.
16. R. Ellison and A. Williams (Eds). *Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, Third edition, 2012.
17. ГОСТ Р 54500.3–2011. Неопределенность измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерений. Стандартинформ, 2013.
10. Chung Y. S., Young Ju Chung, Kyung Haeng Cho, Joung Hae Lee. Determination of trace and toxic elements in Korean rice CRM by INAA, ICP and AAS. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry* 1997;215(1):129–134. Doi:10.1007/BF02109888
11. Fernández-Turiel J. L., Llorens J.F., Roig A., Carnicero M., Valero F. Monitoring of drinking water treatment plants using ICP-MS. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2000;74(1–2):87–103. Doi:10.1080/02772240009358871
12. Št'astná M., Němcová I., Zýka J. ICP-MS for the determination of trace elements in clinical samples. *Analytical letters*. 1999;32(13):2531–2543.
13. Masson P., Dalix T., Bussièrè S. Determination of major and trace elements in plant samples by inductively coupled plasma–mass spectrometry. *Communications in soil science and plant analysis*. 2010;41(3):231–243. Doi:10.1080/00103620903460757
14. Shraavan Kumar Konda, Boggavarapu Kiran, Carey J. Hardaway, Joseph Sneddon. Determination of copper, iron, lead, magnesium, manganese, and potassium in rice from India and United States by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Instrumentation Science & Technology*. 2014;42 (6) 646–651. Doi:10.1080/10739149.2014.919510
15. Stepin B. D., Tsvetkov A. A. *Inorganic chemistry*. Moscow, Higher school, 1994. 608 p. (In Russ.).
16. Ellison R., Williams A. (Eds). *Quantifying uncertainty in analytical measurement*. Third edition. 2012. In: *Eurachem/CITAC guide*. <https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides/quam>
17. GOST R 54500.3–2011. *Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Standardinform, Moscow, 2013. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стахеев Алексей Анатольевич – заместитель начальника лаборатории перспективных исследований Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений. Российская Федерация, Московская область, Солнечногорский район, р.п. Менделеево, промзона ВНИИФТРИ
e-mail: stakheev@vniiftri.ru

Столбоушкина Татьяна Павловна – инженер лаборатории перспективных исследований Всероссийского научно-исследовательского института физико-технических и радиотехнических измерений. Российская Федерация, Московская область, Солнечногорский район, р.п. Менделеево, промзона ВНИИФТРИ
e-mail: stolboushkina@vniiftri.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexey A. Stakheev – Deputy Head of the Laboratory for Advanced Studies of the All-Russian Scientific Research Institute for Optical and Physical Measurements. Moscow region, Mendeleevo, Russian Federation
e-mail: stakheev@vniiftri.ru

Tatyana P. Stolboushkina – Engineer of the Laboratory for Advanced Research National Research Institute for Physicotechnical and Radio Engineering Measurements. Moscow region, Mendeleevo, Russian Federation
e-mail: stolboushkina@vniiftri.ru