

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ


Научная статья

УДК 006.9:543.551:53.089.68

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-129-141>



Определение висмута методом прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом: разработка высокоточной методики с применением ГЭТ 176

В. М. Зыскин, А. В. Собина 

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

✉ zyiskinvm@uniim.ru

Аннотация: В статье представлены результаты исследований по разработке методики воспроизведения единиц массовой доли висмута в металлическом висмуте и массовой концентрации висмута (III) в растворах висмута азотнокислого методом кулонометрии с контролируемым потенциалом на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019.

Результаты работ могут быть использованы для производства стандартного образца состава висмута высокой чистоты и стандартного образца состава растворов ионов висмута (III) с прямой прослеживаемостью к ГЭТ 176-2019 для фармакопеи, металлургической и атомной промышленности.

Ключевые слова: Государственный первичный эталон, ГЭТ 176, стандартный образец, кулонометрия с контролируемым потенциалом, массовая доля, висмут, прослеживаемость, стандартная неопределенность, массовая концентрация висмута


Ссылка при цитировании: Зыскин В. М., Собина А. В. Определение висмута методом прямой кулонометрии с контролируемым потенциалом: разработка высокоточной методики с применением ГЭТ 176 // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 4. С. 129–141. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-129-141>

Статья поступила в редакцию 29.12.2022; одобрена после рецензирования 28.02.2023; принята к публикации 25.05.2023.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Bismuth Determination by Controlled-Potential Coulometry: Developing a Highly Accurate Procedure based on GET 176

Veniamin M. Zyskin, Alena V. Sobina 

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia

✉ zyskinvm@uniim.ru

Abstract: In this work, we develop a procedure for reproducing the units of bismuth mass fraction in metallic bismuth and those of bismuth (III) mass concentration in bismuth nitrate solutions by controlled-potential coulometry based on the GET 176-2019 State primary standard of mass (molar, atomic) fraction units and mass (molar) concentration of components in liquid and solid substances and materials based on coulometry. The results obtained can be used when manufacturing certified reference materials (CRMs) for the composition of high-purity bismuth and CRMs for the composition of solutions of bismuth (III) ions directly traceable to GET 176-2019. These CRMs may find application in pharmacological, metallurgical, and nuclear industries.

Keywords: State primary standard, GET 176, certified reference material, CRM, controlled-potential coulometry, mass fraction, bismuth, traceability, standard uncertainty, bismuth mass concentration

For citation: Zyskin V. M., Sobina A. B. Bismuth determination by controlled-potential coulometry: developing a highly accurate procedure based on GET 176. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(4):129–141. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-129-141>

The article was submitted 29.12.2022; approved after reviewing 28.02.2023; accepted for publication 25.05.2023.

Введение

Висмут и его соединения находят широкое применение в металлургической, химической и атомной промышленности, ядерной физике, в медицине и фармакопее [1–3]. Сплавы висмута с кадмием, свинцом, цинком позволяют получить вещества с температурой плавления ниже 100 °С [4–5]. Соединения висмута применяются для получения магнитоэлектрических, высокотемпературных сегнетоэлектрических, термоэлектрических, сверхпроводящих материалов [6–8]. Сплавы висмута с марганцем, хромом, индием или европием используются для производства высококачественных мощных и долговечных постоянных магнитов [9–10]. Соединения с галлием, йодом, германием востребованы как детекторы ионизирующего излучения в приборах для компьютерной томографии, ядерной физики, геологии [11–12]. В медицине соединения висмута входят в состав препаратов, применяющихся для лечения желудочно-кишечного тракта, онкологических заболеваний; антисептиков, ранозаживляющих средств; контрастного вещества для

рентгеноскопии [13–16]. Препараты, содержащие органические соединения висмута, относятся к числу немногих средств, эффективных против бактерии *Helicobacter pylori*, вызывающей язвенную болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки [17–19].

Определение массовой доли висмута в сплавах, концентратах и химических соединениях проводят, как правило, фотометрическим методом с использованием тиомочевины по ГОСТ 28407.1–89 (при содержаниях висмута до 1 %), либо комплексонометрическим методом с применением трилона Б различных концентраций в присутствии ксиленолового оранжевого в качестве индикатора (при содержаниях висмута от 1 % до 90 %). В обоих случаях для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений необходимо наличие стандартных образцов (СО) состава висмута металлического либо СО состава раствора ионов висмута (III).

Однако, несмотря на столь широкое применение висмута, согласно сведениям из ФИФ ОЕИ по состоянию на 1 января 2023 г., в реестре практически отсутствуют

СО состава металлического висмута, аттестованные по массовой доле основного компонента. Например, у СО состава висмута марок Ви 00 – Ви 2 и СО состава висмутового концентрата истек срок годности, а СО с метрологической прослеживаемостью представлены двумя СО растворов ионов висмута (III) с аттестованным значением массовой концентрации 1 мг/см³ и с границами допускаемых значений относительной погрешности ±1,0 % (при $P=0,95$).

Учитывая тот факт, что в медицинских препаратах содержание висмута в пересчете на сухое вещество может составлять 51 % (субгаллат висмута) и 72 % (субнитрат висмута), а в оксиде висмута – 90 %, разработка СО состава висмута высокой чистоты и его соединений, аттестованных по массовой доле основного компонента и обладающих метрологической прослеживаемостью, представляется актуальной задачей.

Целью настоящего исследования являлась разработка методики воспроизведения единиц массовой доли висмута в металлическом висмуте и массовой концентрации висмута (III) в растворах висмута азотнокислого методом кулонометрии с контролируемым потенциалом (ККП) на эталонной установке (потенциостат-интегратор кулонометрический П-100) в составе Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019.

В задачи исследования входило:

– изучение электрохимической реакции окисления-восстановления системы Bi^{3+}/Bi^0 посредством снятия вольтамперных кривых катодной и анодной

поляризации платинового электрода в растворах висмута нитрата на фоне азотной и хлороводородной кислот;

– выбор оптимальных условий проведения реакции со 100 % выходом по току;

– составление бюджета неопределенности и исследование вклада неопределенностей, оцениваемых по типу А и типу В, при проведении анализа висмута методом кулонометрии с контролируемым потенциалом.

Материалы и методы

Материалы

Для приготовления растворов висмута азотнокислого использовали висмут металлический квалификации х. ч. и нитрат висмута (III) пятиводный квалификации ч. д. а. Показатели качества висмута металлического и висмута нитрата приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Методы

Растворы висмута (III) были приготовлены гравиметрическим способом, путем растворения навески металлического висмута либо висмута (III) нитрата в азотной кислоте особой чистоты по ГОСТ 11125–84, дополнительно очищенной перегонкой на вакуумной установке для низкипящей перегонки кислот. Содержание примесных элементов в азотной кислоте измеряли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Растворы с концентрацией 10 г/дм³ были приготовлены из навесок, растворы с концентрацией 4 г/дм³ и 1 г/дм³ – кратным разбавлением деионизированной водой с добавлением азотной кислоты. Концентрация HNO₃ во всех приготовленных растворах составляла 0,25 М.

Таблица 1. Состав висмута металлического квалификации х. ч.

Table 1. Composition of metallic bismuth, chemically pure

№ п/п	Наименование показателя	Результат анализа
1	Массовая доля висмута, (Bi), %, не менее	99,95
2	Массовая доля свинца, (Pb), %, не более	0,01
3	Массовая доля цинка, (Zn), %, не более	0,0005
4	Массовая доля железа, (Fe), %, не более	0,001
5	Массовая доля сурьмы, (Sb), %, не более	0,00005
6	Массовая доля меди, (Cu), %, не более	0,0001
7	Массовая доля серебра, (Ag), %, не более	0,00002
8	Массовая доля мышьяка, (As), %, не более	0,0001
9	Массовая доля кадмия, (Cd), %, не более	0,00005

Таблица 2. Состав висмута нитрата квалификации ч. д. а.
Table 2. Composition of bismuth nitrate, analytical reagent grade

№ п/п	Наименование показателя	Результат анализа
1	Массовая доля $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, %, не менее	99,5
2	Массовая доля н. р. в азотной кислоте веществ, %, не более	0,002
3	Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	0,005
4	Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,001
5	Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,001
6	Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,0005
7	Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,005
8	Массовая доля магния (Mg), %, не более	0,0005
9	Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,0005

Измерения массовой доли основного компонента (МДОК) в металлическом висмуте и массовой концентрации висмута в растворах его солей проводили на эталонной установке в составе ГЭТ 176-2019, реализующей метод ККП, схема и метрологические характеристики которой описаны ранее [20].

В основе метода лежат реакции электрохимического восстановления ионов Bi^{3+} до Bi^0 на платиновой сетке при потенциале -150 мВ и электрохимического окисления Bi^0 до Bi^{3+} при потенциале $+200$ мВ в кислой среде:

$\text{Bi}^{3+} + 3e \rightarrow \text{Bi}^0$ (восстановление и выделение металла на платиновой сетке);

$\text{Bi}^0 - 3e \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ (электрорастворение металла с электрода).

Электрохимическая реакция является обратимой, формальный потенциал системы $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^0$ составляет 0 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭСр-10107-3,5.

Для титрования применяли трехэлектродную электролитическую ячейку, состоящую из рабочей камеры вместимостью 50 см^3 и двух электролитических ключей, используемых для разделения катодного и анодного пространства. Генераторным и вспомогательным электродами служили платиновые сетки по ГОСТ 6563-75. Генераторный электрод погружали в рабочую камеру, вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения – в электролитические ключи. Внешний вид электролитической ячейки и общий порядок проведения измерений приведены в [21].

Взвешивание навесок висмута для растворения, а также аликвот приготовленных растворов проводили с учетом поправок на выталкивающую силу воздуха

с использованием компаратора массы ССЕ-66 (Sartorius, Германия), класс точности I (специальный), дискретность отсчета $0,000001$ г. Измерение плотности полученных растворов висмута азотнокислого проводили с использованием анализатора плотности жидкостей DMA 4500M.

Массовую долю висмута A_m (%) в металлическом висмуте вычисляли по формуле

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

массовую концентрацию $C_{\text{масс.}}$ (г/дм³) в растворах висмута (III) вычисляли по формуле

$$C_{\text{масс.}} = \frac{M_{\text{Bi}} \cdot (Q_i - Q_f) \cdot \rho}{n \cdot F \cdot K_c \cdot m} = \frac{M_{\text{Bi}} \cdot \alpha \cdot (N_i - N_f) \cdot \rho}{n \cdot F \cdot K_c \cdot m}, \quad (2)$$

где M_{Bi} – молярная масса висмута, г/моль;

Q_i – количество электричества, израсходованное в ходе реакции окисления (восстановления) висмута, Кл;

Q_f – количество электричества, израсходованное в ходе реакции окисления (восстановления) фона, Кл;

N_i – число импульсов, фиксируемое счетчиком импульсов интегратора за время окисления (восстановления) i пробы, имп;

N_f – число импульсов, фиксируемое счетчиком импульсов интегратора за время окисления (восстановления) фона, имп;

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

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

m_1 – масса навески висмута с учетом поправки на выталкивающую силу воздуха, г;

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

ρ – плотность раствора пробы, г/дм³;

n – количество электронов, участвующих в электродной реакции;

F – постоянная Фарадея, (96485,33212 Кл/моль) [22];

K_c – коэффициент завершенности электрохимической реакции [23].

На первом этапе работы для выбора оптимальных условий проведения анализа были изучены вольтамперные кривые катодной и анодной поляризации платинового электрода в растворе висмута нитрата с концентрацией 4 г/дм³ на фоне 0,25 М азотной и хлороводородной кислот в интервале (–250÷500) мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения ЭСр 10107-3.5.

Для регистрации и расчетов вольтамперных кривых использовалось ПО в составе потенциостата-интегратора кулонометрического П-100. Концентрация кислот 0,25 М была выбрана для того, чтобы избежать гидролиза раствора висмута азотнокислого и одновременно сдвинуть реакцию выделения водорода из растворов в область более отрицательных потенциалов [24]. В процессе исследования электрохимической реакции восстановления висмута $Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi^0$ было выяснено, что на фоне HCl восстановление висмута протекает одновременно с выделением водорода в растворе кислоты. На фоне 0,25 М азотной кислоты процесс восстановления Bi^{3+} начинается при потенциале –30 мВ, максимум диффузионного тока достигается при потенциалах от –80 до –100 мВ. Потенциал начала выделения водорода за счет высокого перенапряжения смещается в отрицательную область до –250 мВ, что позволяет получить плотный осадок, полностью покрывающий сетку.

В выбранных условиях были сняты кривые катодной и анодной поляризации Pt-электрода в растворах, содержащих различные количества Bi^{3+} (рис. 1).

На рис. 1 видно, что в среде 0,25 М азотной кислоты процесс восстановления Bi^{3+} в интервале до –200 мВ протекает без выделения водорода и может быть использован для определения висмута. Однако

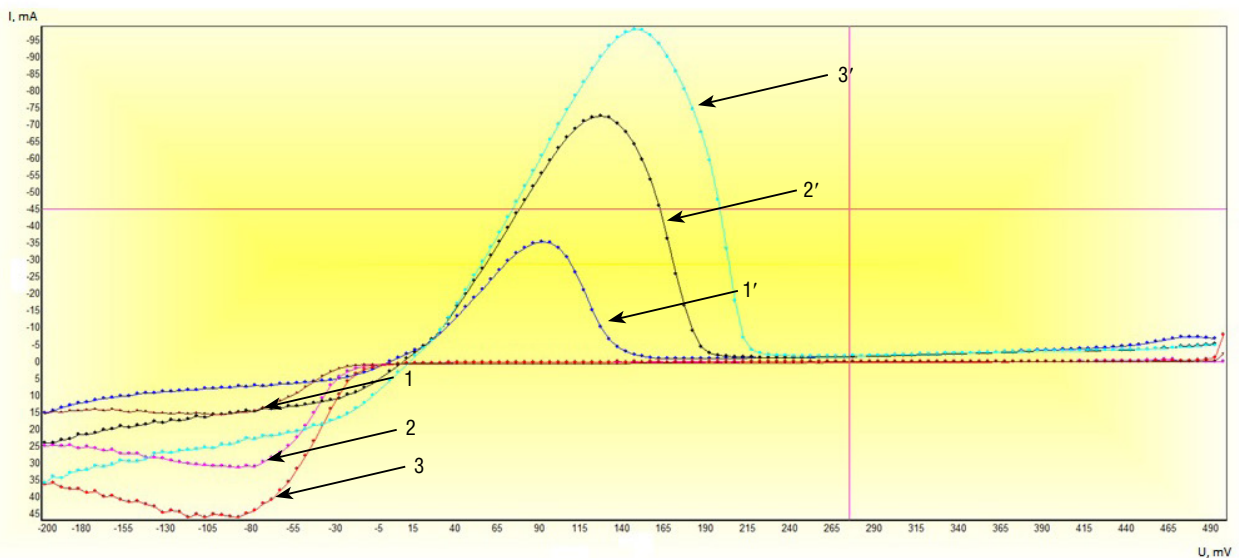


Рис. 1. Катодные и анодные кривые для Pt-электрода в растворе $Bi(NO_3)_3$:
1–1' – 2 мг Bi^{3+} на фоне 0,25М раствора HNO_3 , скорость развертки 5 мВ/с;
2–2' – 4 мг Bi^{3+} на фоне 0,25М раствора HNO_3 , скорость развертки 5 мВ/с;
3–3' – 6 мг Bi^{3+} на фоне 0,25М раствора HNO_3 , скорость развертки 5 мВ/с

Fig. 1. Cathodic and anodic curves for the Pt-electrode in $Bi(NO_3)_3$ solution:
1–1' – 2 mg of Bi^{3+} in the presence of 0.25M HNO_3 solution, scan frequency 5 mV/s;
2–2' – 4 mg of Bi^{3+} in the presence of 0.25M HNO_3 solution, scan frequency 5 mV/s;
3–3' – 6 mg of Bi^{3+} in the presence of 0.25M HNO_3 solution, scan frequency 5 mV/s

анализ анодных кривых 1'–3' показывает, что для этой цели предпочтительнее использовать реакцию окисления металлического висмута, выделившегося на электроде. Процесс растворения Bi^0 с электрода происходит гораздо быстрее, чем восстановление Bi^{3+} из раствора, предельный диффузионный ток окисления, возникающий в процессе растворения Bi^0 , приблизительно в два раза больше катодного тока восстановления на каждой кривой поляризации за счет более высокой концентрации висмута на электроде, что повышает чувствительность анализа по кривым анодного окисления. Кроме того, на кривых окисления (1'–3') четко прослеживается пропорциональный рост предельного диффузионного тока при

увеличении концентрации Bi^{3+} в растворе (1' – 35 мА, 2' – 70 мА, 3' – 100 мА).

Результаты и обсуждение

Массовые концентрации приготовленных растворов были рассчитаны по процедуре приготовления, а затем измерены на эталонной установке, реализующей метод ККП в составе Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2019.

Результаты измерений массовой доли висмута и концентраций приготовленных растворов приведены в табл. 3.

Факторы, влияющие на точность воспроизведения единицы массовой концентрации висмута в растворах

Таблица 3. Результаты измерений массовой доли висмута в висмуте металлическом и массовой концентрации висмута в растворах ионов висмута (III) с номинальной концентрацией 10 г/дм³ и 1 г/дм³, полученные на Государственном первичном эталоне ГЭТ 176-2019 методом кулонометрии с контролируемым потенциалом

Table 3. Measurement results of the mass fraction of bismuth in metallic bismuth and the mass concentration of bismuth in bismuth (III) solutions with a nominal concentration of 10 g/dm³ and 1 g/dm³, obtained using the controlled-potential coulometry installation as part of the GET 176-2019 State primary standard

Номер пробы	Висмут металлический, $A = 99,95\%$	Раствор ионов висмута (III), $C_{\text{расч.}} = 10,002 \text{ г/дм}^3$	Раствор ионов висмута (III), $C_{\text{расч.}} = 1,0062 \text{ г/дм}^3$
	Массовая доля висмута, $A, \%$	Массовая концентрация висмута, $C, \text{ г/дм}^3$	
1	99,970	9,9907	1,0098
2	99,961	9,9963	1,0105
3	99,953	10,0088	1,0056
4	99,949	9,9944	1,0105
5	99,965	10,0036	1,0027
6	99,947	9,9880	1,0076
7	99,943	10,0072	1,0085
Среднее значение, $\bar{A}, \%$	99,955	-	-
Среднее значение, $\bar{C}, \text{ г/дм}^3$	-	9,9984	1,0079
Относительная стандартная неопределенность типа $A, \%$	0,0038	0,031	0,108
Относительная стандартная неопределенность типа $B, \%$	0,0063	0,006	0,006
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $\%$	0,0073	0,032	0,108
Относительная расширенная неопределенность ($k = 2$), $\%$	0,015	0,06	0,22

нитрата висмута (III) с применением Государственного первичного эталона, показаны на рис. 2 в виде диаграммы «причина – следствие».

Относительную стандартную неопределенность типа А воспроизведения единиц массовой концентрации компонента оценивали как относительное среднее квадратическое отклонение результата измерений по семи независимым измерениям. Относительную стандартную неопределенность типа В оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных взвешиванием пробы, измерением количества электричества, затраченного в процессе электролиза, определением коэффициента завершенности электрохимической реакции, молекулярной массы, константы Фарадея, плотности растворов и другими факторами (рис. 2) по алгоритмам, изложенным в ГОСТ Р 54500.3–2011.

Бюджеты неопределенности воспроизведения единиц массовой концентрации висмута в растворах с массовой концентрацией $10,0 \text{ г/дм}^3$ и $1,0 \text{ г/дм}^3$ приведены в таблицах 4, 5 соответственно.

Заключение

Проведенные исследования показали, что разработанная методика с использованием потенциостата-

интегратора П-100 в составе ГЭТ 176-2019 обеспечивает воспроизведение единицы массовой доли висмута в висмуте металлическом с относительной расширенной неопределенностью $0,015 \%$, массовой концентрации висмута в растворах висмута (III) в диапазоне от $1,0$ до $10,0 \text{ г/дм}^3$ с относительной расширенной неопределенностью $(0,06–0,22) \%$. По результатам исследований была разработана и утверждена методика воспроизведения единицы массовой доли висмута в металлическом висмуте и массовой (молярной) концентрации висмута в растворах его солей методом кулонометрии с контролируемым потенциалом.

Результаты, полученные в ходе выполнения исследования, позволяют провести разработку и утверждение типа С0 состава висмута металлического с относительной расширенной неопределенностью с учетом неоднородности на уровне $(0,015–0,03) \%$ и состава растворов ионов висмута (III) в диапазоне от $1,00$ до $10,00 \text{ г/дм}^3$ с относительной расширенной неопределенностью на уровне $(0,2–0,4) \%$, обладающих прямой метрологической прослеживаемостью аттестованных значений С0 к первичному эталону ГЭТ 176-2019.

Теоретическая значимость полученных результатов заключается в разработке методологических подходов



Рис. 2. Источники неопределенности воспроизведения единицы массовой концентрации висмута в растворах нитрата висмута (III) [20]

Fig. 2. Uncertainty sources in reproducing the unit of bismuth mass concentration in bismuth (III) nitrate solutions [20]

Таблица 4. Бюджет неопределенности воспроизведения единицы массовой концентрации висмута (10 г/дм³) в растворе нитрата висмута (III)

 Table 4. Uncertainty budgets for the reproduction of the units of bismuth mass concentration (10.0 g/dm³) in a bismuth (III) nitrate solution

Входные величины:

- | | |
|----------------------------------|----------|
| 1. Градуировочный коэффициент | α |
| 2. Число импульсов на выходе ПНЧ | N |
| 3. Молярная масса компонента | M |
| 4. Плотность раствора | ρ |
| 5. Постоянная Фарадея | F |
| 6. Коэффициент завершенности | K_c |
| 7. Масса раствора в ячейке | m |

Тип	Входная величина	Оценка		Неопределенность		Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности		Вклад в ис		v_{eff}
		x_j	ед.	u_j	ед.		c_j	ед.	$c_j u_j$	ед.	
A	Повторяемость	9,9984	г/дм ³	0,0031	г/дм ³	N	1	1	3,1·10 ⁻³	г/дм ³	6
B	α	1,6·10 ⁻⁴	Кл/имп	3,9·10 ⁻⁹	Кл/имп	R	4,2·10 ⁴	(г/дм ³)/ (Кл/имп)	1,7·10 ⁻⁴	г/дм ³	∞
B	N_i	61159	имп	9,2·10 ⁻¹	имп	R	1,2·10 ⁻⁴	(г/дм ³)/ имп	1,1·10 ⁻⁴	г/дм ³	∞
B	N_f	2803	имп	4,2·10 ⁻²	имп	R	-1,2·10 ⁻⁴	(г/дм ³)/ имп	-4,9·10 ⁶	г/дм ³	∞
B	M	208,9804	г/ моль	5,0·10 ⁻⁵	г/ моль	R	3,2·10 ⁻²	моль/дм ³	1,6·10 ⁻⁶	г/дм ³	∞
B	ρ	1015,65	г/дм ³	1,6·10 ⁻²	г/дм ³	R	6,6·10 ⁻³	-	1,1·10 ⁻⁴	г/дм ³	∞
B	F	96485,33	Кл/ моль	0	Кл/ моль	R	-1,0·10 ⁻⁴	(г/дм ³)/ (Кл/моль)	0	г/дм ³	∞
B	K_c	1	-	2,0·10 ⁻⁶	-	R	-10,0	г/дм ³	-2,0·10 ⁻⁵	г/дм ³	∞
B	m	1,02112	г	6,3·10 ⁻⁶	г	R	-9,8	(дм ³) ⁻¹	-6,2·10 ⁻⁵	г/дм ³	∞
B	Примеси электролита	-	-	1,7·10 ⁻³	-	R	0,099984	-	1,7·10 ⁻⁴	г/дм ³	∞
B	Влияние O ₂	-	-	5,5·10 ⁻³	-	R	0,099984	-	5,5·10 ⁻⁴	г/дм ³	∞
B	Диффузия	-	-	1,5·10 ⁻³	-	R	0,099984	-	1,5·10 ⁻⁴	г/дм ³	∞
Относительная стандартная неопределенность типа A, u_{A0}									0,031	%	6
Относительная стандартная неопределенность типа B, u_{B0}									0,006	%	∞
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_{c0}									0,032	%	
Относительная расширенная неопределенность, U_0 ($k = 2, P = 0,95$)									0,06	%	

Таблица 5. Бюджет неопределенности воспроизведения единицы массовой концентрации висмута (1 г/дм³) в растворе нитрата висмута (III)Table 5. Uncertainty budgets for the reproduction of the units of bismuth mass concentration (1 g/dm³) in a bismuth (III) nitrate solution

Входные величины:

1. Градуировочный коэффициент $\acute{\alpha}$
2. Число импульсов на выходе ПНЧ N
3. Молярная масса компонента M
4. Плотность раствора ρ
5. Постоянная Фарадея F
6. Коэффициент завершенности K_c
7. Масса раствора в ячейке m

Тип	Входная величина	Оценка		Неопределенность		Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности		Вклад в u_c		ν_{eff}
		x_j	ед.	u_j	ед.		c_j	ед.	$c_j u_j$	ед.	
A	Повторяемость	1,0079	г/дм ³	0,0011	г/дм ³	N	1	1	1,0·10 ⁻³	г/дм ³	6
B	$\acute{\alpha}$	1,6·10 ⁻⁴	Кл/имп	3,9·10 ⁻⁹	Кл/имп	R	4,0·10 ³	(г/дм ³)/ (Кл/имп)	1,5·10 ⁻⁵	г/дм ³	∞
B	N_i	31591	имп	4,7·10 ⁻¹	имп	R	2,2·10 ⁻⁵	(г/дм ³)/ имп	1,0·10 ⁻⁵	г/дм ³	∞
B	N_f	2803	имп	4,2·10 ⁻²	имп	R	-2,2·10 ⁻⁵	(г/дм ³)/ имп	-9,4·10 ⁻⁷	г/дм ³	∞
B	M	208,9804	г/ моль	5,0·10 ⁻⁵	г/ моль	R	3,0·10 ⁻³	моль/дм ³	1,5·10 ⁻⁷	г/дм ³	∞
B	ρ	1003,35	г/дм ³	1,6·10 ⁻²	г/дм ³	R	6,4·10 ⁻⁴	-	1,0·10 ⁻⁵	г/дм ³	∞
B	F	96485,33	Кл/ моль	0	Кл/ моль	R	-1,0·10 ⁻⁵	(г/дм ³)/ (Кл/моль)	0	г/дм ³	∞
B	K_s	1	-	2,0·10 ⁻⁶	-	R	-1,0	г/дм ³	-2,0·10 ⁻⁶	г/дм ³	∞
B	m	5,18965	г	6,3·10 ⁻⁶	г	R	-1,9·10 ⁻¹	(дм ³) ⁻¹	-1,2·10 ⁻⁶	г/дм ³	∞
B	Примеси электролита	-	-	1,7·10 ⁻³	-	R	0,010079	-	1,7·10 ⁻⁵	г/дм ³	∞
B	Влияние O ₂	-	-	5,5·10 ⁻³	-	R	0,010079	-	5,5·10 ⁻⁵	г/дм ³	∞
B	Диффузия	-	-	1,5·10 ⁻³	-	R	0,010079	-	1,5·10 ⁻⁵	г/дм ³	∞
Относительная стандартная неопределенность типа A, u_{A0}									0,108	%	6
Относительная стандартная неопределенность типа B, u_{B0}									0,006	%	∞
Относительная суммарная стандартная неопределенность, u_{c0}									0,108	%	
Относительная расширенная неопределенность, U_0 ($k = 2$, $P = 0,95$)									0,22	%	

к процедуре аттестации СО состава висмута металлического и СО состава растворов ионов висмута, позволяющих повысить точность проводимых измерений для фармакопей, металлургической и атомной промышленности.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений при контроле выпуска всех фармацевтических препаратов на основе соединений висмута к первичному эталону ГЭТ 176-2019.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках работ по теме «Разработка, совершенствование, содержание государственных первичных эталонов единиц величин, а также разработка и совершенствование государственных первичных референтных методик (методов) измерений». Все измерения проводились с использованием оборудования УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgements: The research was performed within the framework of the research theme «Development, improvement, and maintenance of the state primary measurement standards, as well as development and improvement of the state primary reference measurement procedures (methods)». All measurements were performed using the facilities of UNIIM, a branch of D. I. Mendeleev All-Russian Institute for Metrology.

Вклад соавторов: Зыскин В. М. – концепция исследования, разработка методики измерения, получение

экспериментальных данных, сбор литературных данных, подготовка первоначального варианта текста статьи; Собина А. В. – курирование, анализ экспериментальных данных, проверка и редакция текста статьи.

Author contribution: Zyskin V. M. – research concept, measurement technique development, experimental data collection, literature data review, preparation of the original text of the article; Sobina A. V. – supervision, experimental data analysis, revision and editing the text of the article.

Конфликт интересов: Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов. Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на V Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 г.). Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

Conflict of interest: The author declare no conflict of interest. The material of the article was prepared on the basis of the report presented at the V International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (Yekaterinburg, September 13–16, 2022). A translated version of the article in English is planned for publication in the book Sobina E. et al. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2022. Switzerland: Springer, Cham.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: СО РАН, 2001. 360 с.
2. Польшваный И. Р., Абланов А. Д., Батырбекова С. А. Висмут. Алма-Ата: Наука, 1989. 316 с.
3. Висмутсодержащие материалы: строение и физико-химические свойства / В. М. Денисов [и др.]. Екатеринбург: УрО РАН, 2000. 527 с.
4. Gülsiren M. K., Kovan V., Tezel T. Three-dimensional printability of bismuth alloys with low melting temperatures // Journal of Manufacturing Processes. 2023. Vol. 92. P. 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.02.057>
5. The electrochemical properties of bismuth-antimony-tin alloy anodes for magnesium ion batteries / D. Gu [et al.] // Journal of Power Sources. 2022. Vol. 548. P. 232076. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232076>
6. Analysis of conductivity and band-gap energy of bismuth ferrite nanoparticles as prospective photovoltaic material / T. B. Mohsin [et al.] // Materials Today: proceedings. 2023. Available online 8 February. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.330>
7. Influence of nanosized inclusions on the room temperature thermoelectrical properties of a p-type bismuth-tellurium-antimony alloy / G. Bernard-Granger [et al.] // Acta Materialia. 2012. Vol. 60, № 11. P. 4523–4530. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.007>
8. Innovative semitransparent photo-thermoelectric cells based on bismuth antimony telluride alloy / Kh. S. Karimov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 816. P. 152–1593. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152593>
9. Optimizing composition in MnBi permanent magnet alloys / B. A. Jensen [et al.] // Acta Materialia. 2019. Vol. 181. P. 595–602. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.1010>
10. Studies on preparation and properties of low temperature phase of MnBi prepared by electrodeposition / X. Qin [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 787. P. 1272–1279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.109>
11. Bismuth oxide nanoparticles (Bi₂O₃ NPs) embedded into recycled-Poly(vinyl chloride) plastic sheets as a promising shielding material for gamma radiation / R. M. El-Sharkawy [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. 2023. Vol. 208. P. 110838. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.110838>

12. Praveenkumar P., Venkatasubbu D. G., Thangadurai P. Nanocrystalline bismuth oxyiodides thick films for X-ray detector // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019. Vol.104. P. 104686. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104686>
13. Rameshkumar C., Gayathri R., Subalakshmi R. Synthesis and characterization of undoped bismuth ferrite oxide nanoparticles for the application of cancer treatment // *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 43, № 6. P. 3662–3665. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.840>
14. Medicinal bismuth: Bismuth-organic frameworks as pharmaceutically privileged compounds / S. A. Shetu [et al.] // *Tetrahedron*. 2022. Vol. 129. P. 133117. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.133117>
15. Sun H., Sadler P. J. Bismuth Antiulcer Complexes // *Metallopharmaceuticals II. Topics in Biological Inorganic Chemistry*, vol 2. / M. J. Clarke, P. J. Sadler eds. Berlin, Heidelberg: Springer, 1999. P. 159–185. https://doi.org/10.1007/978-3-642-60061-6_5
16. Bismuth compounds in medicinal chemistry / J. A. R. Salvador [et al.] // *Future Medicinal Chemistry*. 2012. Vol. 4. P. 1495–1523. <https://doi.org/10.4155/fmc.12.95>
17. Synthesis of high-purity basic bismuth (III) succinate as a pharmaceutical substance / E. V. Timakova [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021. Vol. 94. P. 911–919. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070077>
18. Bismuth (III) complexes derived from non-steroidal anti-inflammatory drugs and their activity against *Helicobacter pylori* / P. C. Andrews [et al.] // *Dalton Trans.* 2010. Vol. 39, № 11. P. 2861–2868. <https://doi.org/10.1039/c000164c>
19. Phospholipase activity of *Helicobacter pylori* and its inhibition by bismuth salts / A. Ottlecz [et al.] // *Digestive Diseases and Sciences*. 1993. Vol. 38, № 11. P. 2071–2080. <https://doi.org/10.1007/BF01297087>
20. Создание эталонной установки на основе кулонометрии с контролируемым потенциалом в рамках совершенствования Государственного первичного эталона ГЭТ 176 и ее измерительные возможности / В. М. Зыскин [и др.] // *Стандартные образцы*. 2016. № 2. С. 44–54. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54>
21. Применение прецизионной кулонометрии при контролируемом потенциале для определения метрологических характеристик стандартных образцов состава веществ / В. М. Зыскин [и др.] // *Стандартные образцы*. 2012. № 1. С. 53–60.
22. Mohr P. J., Taylor B. N., Newell D. B. CODATA recommended 2018 values of the fundamental physical constants: 2014. Available via NIST. Accessed 4 august 2022. <http://physics.nist.gov/constants>.
23. Могилевский А. Н. Прецизионная кулонометрия при контролируемом потенциале. Инструментальные погрешности // *Журнал аналитической химии*. 2000. Т. 55, № 11. С. 1201–1205.
24. Речниц Г. А. Электроанализ при контролируемом потенциале. М.: Химия, 1967, 106 с.

REFERENCE

1. Juhin Ju. M., Mihajlov Ju. I. Novosibirsk: SO RAN; 2001. 360 p. (In Russ.).
2. Polyvjannyj I. R., Ablanov A. D., Bатыrbekova S. A. Bismuth. Alma-Ata: Nauka; 1989. 316 p. (In Russ.).
3. Denisov V. M., Belousov N. V., Moiseev G. K., Bahvalov S. G., Istomin S. A. Bismuth-containing materials: structure and physicochemical properties. Yekaterinburg: UroRAN; 2000. 527 p. (In Russ.).
4. Gülsiren M. K., Kovan V., Tezel T. Three-dimensional printability of bismuth alloys with low melting temperatures. *Journal of Manufacturing Processes*. 2023;92:238–246. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2023.02.057>
5. Gu D., Yuan Yu., Liu J., Li D., Zhang W., Wu L. et al. The electrochemical properties of bismuth-antimony-tin alloy anodes for magnesium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2022;548:232076. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232076>
6. Mohsin T. B., Abidul Islam S. M., Tonni T. T., Rhaman M. M. Analysis of conductivity and band-gap energy of bismuth ferrite nanoparticles as prospective photovoltaic material. *Materials Today: proceedings*. 2023. Available online 8 February. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.01.330>
7. Bernard-Granger G., Addad A., Navone Ch., Soulier M., Simon Ju., Szkutnik P. D. Influence of nanosized inclusions on the room temperature thermoelectrical properties of a p-type bismuth-tellurium-antimony alloy. *Acta Materialia*. 2012;60(11):4523–4530. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.05.007>
8. Karimov Kh. S., Fatima N., Qasuria T. A., Siddiqui K. J., Bashir M. M., Alharbi H. F. Innovative semitransparent photothermoelectric cells based on bismuth antimony telluride alloy. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020;816:152–593. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152593>
9. Jensen B. A., Tang W., Liu X., Nolte A. I., Ouyang G. et al. Optimizing composition in MnBi permanent magnet alloys. *Acta Materialia*. 2019;181:595–602. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.10.003>
10. Qin X., Sui C., Di L., Wang L., Xu X. Studies on preparation and properties of low temperature phase of MnBi prepared by electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;787:1272–1279. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.109>
11. El-Sharkawy R. M., Abdou F. S., Gizawy M. A., Allam E. A., Mahmoud M. E. Bismuth oxide nanoparticles (Bi₂O₃ NPs) embedded into recycled-Poly(vinyl chloride) plastic sheets as a promising shielding material for gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2023;208:110838. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2023.110838>
12. Praveenkumar P., Venkatasubbu D. G., Thangadurai P. Nanocrystalline bismuth oxyiodides thick films for X-ray detector. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2019;104:104686. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104686>
13. Rameshkumar C., Gayathri R., Subalakshmi R. Synthesis and characterization of undoped bismuth ferrite oxide nanoparticles for the application of cancer treatment. *Materials Today: Proceedings*. 2021;43(6):3662–3665. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.840>

14. Shetu S. A., Sanchez-Palestino L. M., Rivera-Sanchez G., Bandyopadhyay D. Medicinal bismuth: Bismuth-organic frameworks as pharmaceutically privileged compounds. *Tetrahedron*. 2022;129:133117. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2022.133117>
15. Sun H., Sadler P. J. Bismuth Antiulcer Complexes. In: Clarke M. J., Sadler P. J. (ed.) *Metallopharmaceuticals II. Topics in Biological Inorganic Chemistry*, vol. 2. Springer, Berlin, Heidelberg; 1999. P. 159–185. https://doi.org/10.1007/978-3-642-60061-6_5
16. Salvador J. A. R., Figueiredo S. A. C., Pinto R. M. A., Silvestre S. M. Bismuth compounds in medicinal chemistry. *Future Medicinal Chemistry*. 2012;4:1495–1523. <https://doi.org/10.4155/fmc.12.95>
17. Timakova E. V., Bun'kova E. I., Afonina L. et al. Synthesis of high-purity basic bismuth (III) succinate as a pharmaceutical substance. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021;94:911–919. <https://doi.org/10.1134/S1070427221070077>
18. Andrews P. C., Ferrero R. L., Junk P. C., Kumar I., Luu Q., Nguyen K. Bismuth (III) complexes derived from non-steroidal anti-inflammatory drugs and their activity against *Helicobacter pylori*. *Dalton Trans.* 2010;39(11):2861–2868. <https://doi.org/10.1039/c000164c>
19. Ottlecz A., Romero J. J., Hazell S. L., Graham D. Y., Lichtenberger L. M. Phospholipase activity of *Helicobacter pylori* and its inhibition by bismuth salts. *Digestive Diseases and Sciences*. 1993; 38(11):2071–2080. <https://doi.org/10.1007/BF01297087>
20. Zyskin V. M., Shimolin A. I., Sobina A. V., Terentiev G. I. Bating a reference installation based on controlled-potential coulometry method in the frame of improving the state primary standard GET 176 and its measurement capabilities. *Reference Materials*. 2016;(2):44–54. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54>. (In Russ.).
21. 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. *Reference Materials*. 2012;(1):53–60. (In Russ.).
22. Mohr P. J., Taylor B. N., Newell D. B. CODATA recommended 2018 values of the fundamental physical constants: 2014. Available via NIST. Accessed 4 august 2022. <http://physics.nist.gov/constants>
23. Mogilevskiy A. N. Precision coulometry at controlled potential. Instrumental errors. *Journal of Analytical Chemistry*. 2000;55(11):1201–1205. (In Russ.).
24. Rechin G. A. *Electroanalysis at controlled potential*. Moscow: Himija; 1967. 106 p. (In Russ.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology> (дата обращения: 4 августа 2022 г.).

ГОСТ 28407.1–89 Государственный стандарт Союза ССР. Концентрат висмутный. Методы определения висмута = Bismuth concentrate. Methods for determination of bismuth. Gosudarstvennyy komitet SSSR po upravleniju kachestvom produkcii i standartam. М.: Изд-во стандартов, 1990. С. 13–18.

ГОСТ 11125–84 Межгосударственный стандарт. Кислота азотная особой чистоты. Технические условия = Super pure nitric acid. Specifications. М.: Стандартиформ, 2006. 28 с.

ГОСТ 6563–75 Межгосударственный стандарт. Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия = Technical articles made of noble metals and their alloys. Specifications. М.: Стандартиформ, 2009. 49 с.

ГОСТ Р 54500.3–2011/Руководство ИСО/МЭК 98–3:2008 Неопределенность измерения. Руководство по выражению неопределенности измерения = Uncertainty of measurement. Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement. М.: Стандартиформ, 2012. 101 с.

ГОСТ 34100.1–2017/ISO/IEC Guide 98–1:2009 Межгосударственный стандарт. Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по выражению неопределенности измерения = Uncertainty of measurement. Part 1. Introduction to guides on the expression of uncertainty in measurement. М.: Стандартиформ, 2018. 23 с.

ГСО 2732-83-2735-83 Стандартный образец состава висмута металлического марки Ви 00 // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/552242> (дата обращения: 4 августа 2022 г.).

ГСО 5474–90 Стандартный образец состава висмутного концентрата // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/583301> (дата обращения: 4 августа 2022 г.).

ГСО 8463–2003 Стандартный образец состава раствора ионов висмута // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391720> (дата обращения: 4 августа 2022 г.).

ГСО 7477–98 Стандартный образец ионов висмута (III) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392396> (дата обращения: 4 августа 2022 г.).

ГЭТ 176-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1382712> (дата обращения: 4 августа 2022 г.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Зыскин Вениамин Михайлович – старший научный сотрудник лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: zyskinvm@uniim.ru

Собина Алена Вячеславовна – канд. тех. наук, заведующий лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: SobinaAV@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Veniamin M. Zyskin – Leading Engineer, the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: zyskinvm@uniim.ru

Alena V. Sobina – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: sobinaav@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>