

- zheniya i opredeleniya [Basic terms and definitions]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
12. State Standard GOST R ISO 5725-2-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 2. Isnovnoi metod opredeleniya povtoryaemosti i vosproizvodimosti standartnogo metoda izmerenii [The primary method of determining the repeatability and reproducibility of a standard measurement method]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
 13. State Standard GOST R ISO 5725-3-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 3. Promezhutochnye pokazateli pretsizionnosti standartnogo metoda izmerenii [Intermediate measures of the precision standard measurement method]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
 14. State Standard GOST R ISO 5725-4-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 4. Osnovnye metody opredeleniya pravil'nosti standartnogo metoda izmerenii [Basic methods for determining the correctness of a standard measurement method]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
 15. State Standard GOST R ISO 5725-5-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 5. Al'ternativnye metody opredeleniya pretsizionnosti standartnogo metoda izmerenii [Alternative methods of determining the precision of a standard measurement method]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
 16. State Standard GOST R ISO 5725-6-2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii [Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results]. Part 6. Ispol'zovanie znachenii tochnosti na praktike [Using of accuracy values in practice]. — Moscow: Izd. standartov, 2002 [in Russian].
 17. State Standard GOST 8.563-2009. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Metodiki (metody) izmerenii [State system for ensuring the uniformity of measurements. Techniques (methods)]. — Moscow: Standartinform, 2010 [in Russian].
 18. RMG 61-2010. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki [State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of precision, accuracy, precision methods of quantitative chemical analysis. Methods of assessment]. — Moscow: Standartinform, 2012 [in Russian].

УДК 543.613:669.2:53.089.68

ОБЕСПЕЧЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ И ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ¹

© С. В. Медведевских², М. Ю. Медведевских², А. С. Сергеева², Ю. А. Карпов³

Статья поступила 25 сентября 2015 г.

Рассмотрена проблема определения воды при создании чистых веществ и новых функциональных материалов, характеризующихся низким влагосодержанием. Представлены состав, метрологические характеристики и перспективы применения Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2013. Приведены примеры разработки методик анализа, основанных на термogravиметрических и химических методах.

Ключевые слова: чистые вещества; функциональные материалы; содержание воды; эталон; массовая доля; вещества низкого влагосодержания.

Создание высокочистых веществ и новых материалов, в том числе на основе редких металлов, их соединений и сплавов, для стратегически важных областей применения (атомной энергетики, электронной промышленности, приборостроения, авиационно-космического машиностроения, оборонной промышленности) является одним из основных направлений научно-технического прогресса. На стадии разработки и в процессе производства высокочистых веществ необ-

ходимо обеспечить определение не только основного вещества, но и всех содержащихся примесных компонентов. Одной из основных примесей, оказывающих крайне негативное воздействие как на физические, так и на эксплуатационные свойства создаваемых материалов, является вода. Более того, следует отметить, что указанные материалы характеризуются крайне низким содержанием воды. Современные требования к прослеживаемости, сопоставимости и совместимости результатов [1] при анализе инструментальными физико-химическими методами (в том числе, и при анализе на примеси, включая воду) предусматривают привлечение либо стандартных образцов с установленной метрологической прослеживаемостью, либо первичных методов [2], либо государственных первичных эталонов единиц величин [3].

¹ Работа выполнена при поддержке РНФ по проекту № 14-13-00897.

² Уральский научно-исследовательский институт метрологии, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lab241@uniim.ru

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия; Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия; e-mail: karpov@giredmet.ru



Рис. 1. Внешний вид эталонного комплекса, реализующего термогравиметрические методы



Рис. 2. Внешний вид эталонных установок, реализующих химические методы

В настоящей статье рассмотрена процедура обеспечения прослеживаемости результатов определения воды в новых функциональных материалах и чистых веществах к Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–1013 (далее — ГЭТ 173) [4], хранителем которого и разработчиком стандарта на соответствующую поверочную схему [5] является ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (далее — ФГУП «УНИИМ»).

ГЭТ 173 состоит из реализующих термогравиметрический и химические методы эталонных комплексов для воспроизведения единиц содержания воды. Первый комплекс (рис. 1) имеет в своем составе эталонные установки воздушно-тепловой, вакуумно-тепловой сушки и сушки в токе инертного газа; второй комплекс (рис. 2) — эталонные установки кулонометрического титрования по методу Карла Фишера с печью, волюмометрического титрования по методу Карла Фишера и высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора. ГЭТ 173 включает комплект оборудования для подготовки проб с

Метрологические характеристики ГЭТ 173

Характеристика	Значение характеристики для единицы, %					
	Массовая доля воды, %		Массовая концентрация воды, кг/м ³		Молярная концентрация воды, моль/дм ³	
	0,005 – 0,1	0,1 – 100,0	0,05 – 1,0	1,0 – 900	$2,0 \cdot 10^{-3}$ – 0,05	0,05 – 55,5
Относительная стандартная неопределенность типа A, u_A	3,0 – 0,6	0,6 – 0,01	3,0 – 0,6	0,6 – 0,01	3,0 – 0,6	0,6 – 0,2
Относительная стандартная неопределенность типа B, u_B	2,0 – 0,6	0,6 – 0,015	3,0 – 0,6	0,6 – 0,2	3,0 – 0,6	0,6 – 0,2
Относительное среднеквадратическое отклонение результата измерений, S_0	3,0 – 0,6	0,6 – 0,01	3,0 – 0,6	0,6 – 0,01	3,0 – 0,6	0,6 – 0,2
Относительная неисключенная систематическая погрешность, θ_0	4,0 – 1,2	1,5 – 0,04	3,0 – 1,2	1,5 – 0,5	3,2 – 1,2	1,2 – 0,4

системами гомогенизации, размолла, кондиционирования и хранения анализируемых образцов для обеспечения требуемой однородности и стабильности, а также оборудование для реализации метода Архимеда.

Метрологические характеристики ГЭТ 173, сравнимые с метрологическими характеристиками установок, имеющих наивысшую точность, в национальных метрологических институтах ведущих зарубежных стран, приведены в табл. 1. Ввиду большого количества объектов анализа, различающихся однородностью, диапазонами определяемых содержаний воды, указаны диапазоны метрологических характеристик.

При разработке ГЭТ 173 был экспериментально обнаружен описываемый степенной зависимостью рост относительной расширенной неопределенности результатов гравиметрического анализа при содержании влаги менее 0,5 %. Данный рост обусловлен не только значимым вкладом в неопределенность характеристик взвешивания, но и высокой сорбционной активностью веществ и материалов на стадии охлаждения пробы в эксикаторе после сушки, что приводит к неконтролируемому занижению результатов анализа. Повышение точности определения воды было достигнуто путем привлечения химических методов [6, 7].

В общем случае разработка новой высокоточной методики ведется по следующему алгоритму: подготовка вещества, проведение экспериментальных исследований и оценка неопределенности результатов анализа термogrавиметрическим методом, привлечение, по возможности, химических методов, оценка неопределенности результатов анализа в соответствии с руководством [8], сравнение получаемых стандартных неопределенностей и общих средних значений результатов анализа, выбор метода высшей точности. При необходимости можно использовать методы синхронного термического анализа, сопряженного с квадрупольной масс-спектрометрией, для контроля процесса сушки и ограничения выхода отличных от воды летучих при температуре анализа компонентов, а также метод БИК-спектроскопии с диффузным отражением — для контроля полноты извлечения воды [9].

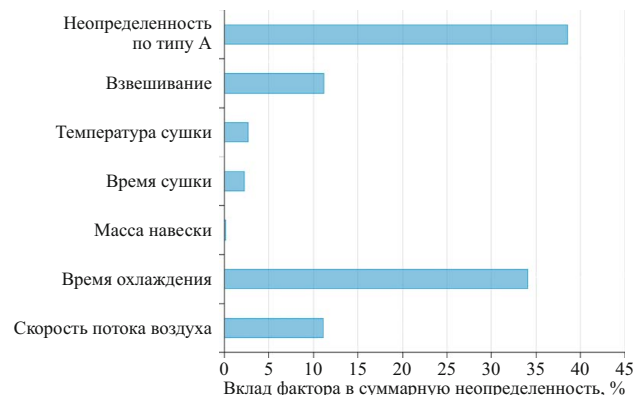


Рис. 3. Вклад различных факторов в неопределенность при гравиметрическом определении воды в тонкодисперсном металлическом цинке

Примером выбора наиболее точного метода служит разработка методики определения воды в тонкодисперсном металлическом цинке (более 90 % частиц порошка имеет размер менее 10 мкм). С одной стороны, чем мельче частицы порошка, тем выше его реакционная способность как осадителя драгоценных металлов из насыщенных цианистых растворов, полученных в результате выщелачивания золотосодержащих руд (процесс типа Мерилл Кроу) [10], с другой стороны, тем выше его удельная поверхность и, соответственно, сорбционная активность. Полученные результаты термogrавиметрического анализа подтвердили, что наибольший вклад вносят случайная составляющая, обусловленная неоднородностью цинка, и время охлаждения в эксикаторе. В сумме со вкладом других менее значимых факторов общая неопределенность достигает более трети результата, что недопустимо для высокоточных измерений. Данные оценки неопределенности результатов анализа с учетом уравнения связи и методических составляющих приведены на рис. 3. Результаты анализа этой же пробы металлического цинка методом высокотемпературной кулонометрии (при выбранных оптимальных параметрах) представлены на рис. 4. Таким образом, путем выбора метода высокотемпературной кулонометрии было достигнуто повышение точности более

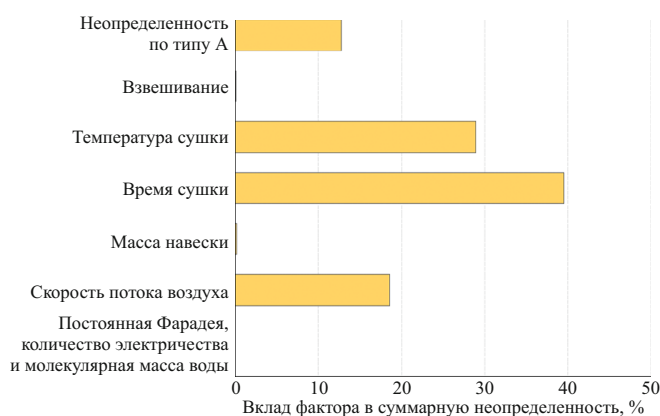


Рис. 4. Вклад различных факторов в неопределенность при определении воды в тонкодисперсном металлическом цинке методом высокотемпературной кулонометрии

чем в 25 раз [$W = 0,0261\%$, $U_{\text{отн}} = 1,39\%$ (при $P = 0,95$)] по сравнению с термogrавиметрическим методом [$W = 0,0297\%$, $U_{\text{отн}} = 37,82\%$ (при $P = 0,95$)].

Поскольку физико-химические характеристики вновь разрабатываемых веществ и материалов, как правило, изучены не полностью, то для оценки максимального значения массовой доли воды был использован предложенный в работе [11] подход, связанный с дополнительным определением плотности и объемной пористости сухой основы анализируемого вещества. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания, пористость — методом газовой сорбции. Для максимального значения массовой доли воды оценивают максимальный вклад составляющей неопределенности от содержания воды в общую неопределенность установления массовой доли основного вещества либо в неопределенность установления содержания компонентов основы пробы.

В рамках данного подхода с учетом особенностей и ограничений методов, а также особенностей физических свойств веществ и материалов для наномате-

риалов и высокочистых веществ разработаны высокоточные методики определения воды кулонометрическими методами в диапазоне от 0,005 до 5,0 % с экспериментально оцененными характеристиками относительной расширенной неопределенности от 0,7 до 6,0 %. Повышение точности достигнуто за счет автоматизации анализа, использования высокоточных средств измерений, тщательного гомогенизирования пробы и проведения большого количества параллельных измерений. С учетом специфики физико-химических свойств анализируемого материала и используемого метода выбирают растворитель, время экстракции, время титрования, критерий остановки титрования, температуру печи при кулонометрическом титровании по методу Карла Фишера; температурный профиль, время анализа, массу навески при высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора (если необходимо, используют вторую (последовательную) электрохимическую ячейку).

Разработанные методики можно применять как по их прямому назначению (контроль технологических процессов и готовой продукции), так и при установлении метрологических характеристик стандартных образцов и аттестации рутинных методик определения воды (влаги).

Для обеспечения прослеживаемости результатов рутинного анализа на содержание воды к ГЭТ 173 стандартом на поверочную схему предусмотрены два способа передачи единиц: прямой анализ стандартных образцов и компарирование с рабочими эталонами 1-го и 2-го разрядов. Суть метода компарирования заключается в сравнении значений содержания влаги, полученных с помощью ГЭТ 173 и рабочего эталона, в навесках, отобранных из одной и той же рабочей пробы вещества. Полученная разность между значениями будет определять абсолютную погрешность рабочего эталона.

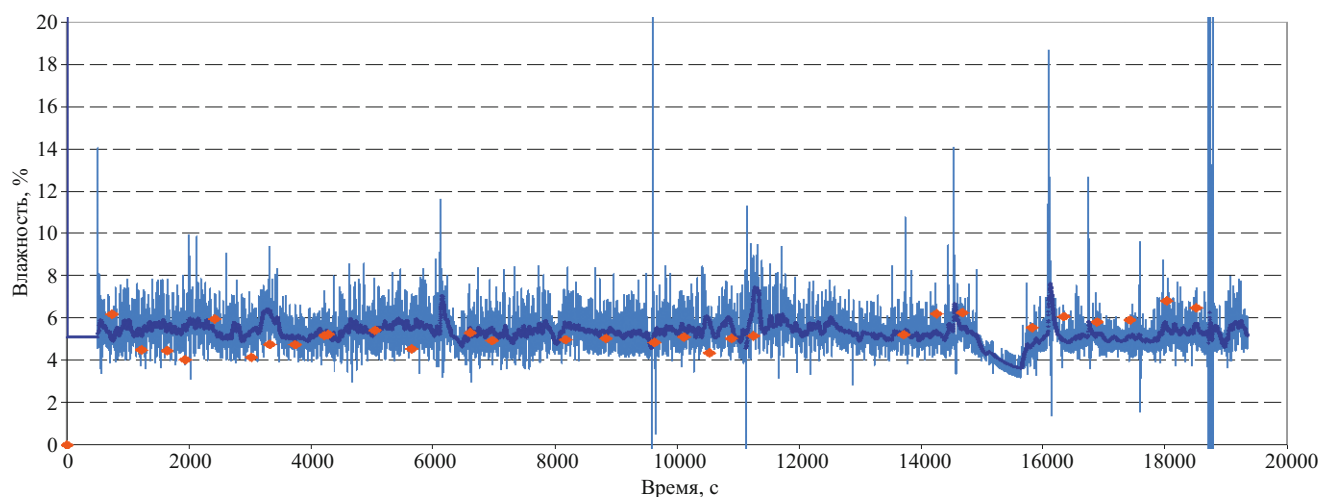


Рис. 5. Результаты градуировки поточных влагомеров: исходные данные обозначены голубой линией; данные после статистической обработки — темно-синяя линия; контрольные результаты, полученные стандартным методом воздушно-тепловой сушки, — красные маркеры

Примером передачи единицы массовой доли воды от ГЭТ 173 к рабочим средствам измерений являются работы по установлению параметров сушки с использованием инфракрасных термогравиметрических (ИКТГ) влагомеров и последующей аттестации экспрессных методик анализа, проводимые ФГУП «УНИИМ» с 1996 г. Принцип действия ИКТГ-влагомеров основан на обезвоживании объекта измерений ИК-излучением с автоматическим взвешиванием в процессе сушки. При разработке методики измерений выбирают такие параметры работы ИКТГ-влагомера, чтобы получаемые при сокращении времени анализа результаты были равнозначны и статистически значимо не отличались от результатов, получаемых стандартизованными методами воздушно-тепловой сушки. Привлечение к работам ГЭТ 173 обеспечивает прослеживаемость результатов анализа.

Повышение точности определения влаги возможно за счет проведения градуировки в лабораторных условиях с привлечением ГЭТ 173 и специально разработанного во ФГУП «УНИИМ» математического аппарата для учета основных влияющих факторов [12]. Разработано специальное программное обеспечение для фильтрации сигнала влагомера, предусмотрен контроль стабильности градуировочной характеристики с применением как стандартных образцов массовой доли воды, так и лабораторных методов (рис. 5).

Таким образом, утвержденный в 2014 г. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2013 позволяет комплексно решить проблему обеспечения прослеживаемости и сопоставимости результатов определения воды при разработке и производстве новых функциональных материалов, наноматериалов и высокочистых веществ. В целом предложенный подход позволяет разрабатывать высокоточные и рутинные методики (методы) анализа, а также стандартные образцы для широкого круга твердых веществ и материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2005. — 43 с.
2. Minutes from the fifth meeting (February 1998) of the Consultative Committee on the Quantity of Material (CCQM) of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). — Sèvres, France, 1988.
3. Федеральный закон от 26 июня 2008 г. N 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».
4. Казанцев В. В., Медведевских С. В., Собина Е. П., Медведевских М. Ю., Терентьев Г. И. Состояние и перспективы развития эталонной базы УНИИМ в области физико-химических измерений / Измерительная техника. 2014. № 11. С. 48 – 51.
5. ГОСТ Р 8.681–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания влаги в твердых веществах и материалах.

6. Wieland G. Water Determination by Karl Fischer Titration: Theory and Applications. — Göttingen: Verlag, 1987. — 97 p.
7. Nagel H. Thermogravimetric Moisture Analysis of Material. Principles and practical application. — Landsberg: Verlag Modern Industrie, 2003. — 71 p.
8. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Второе издание. — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 142 с.
9. Крищенко В. П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. — М.: Научно-методический центр по инфракрасной спектроскопии, 1997. — 638 с.
10. Золотухина Л. В. Новые возможности импортозамещения цинкового порошка на рынке золотодобычи / Золотодобыча. 2010. № 137. С. 33 – 35.
11. Медведевских С. В. Статистические модели объекта и процесса измерений во влагометрии твердых веществ / Измерительная техника. 2011. № 9. 2011. С. 21 – 25.
12. Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Неудачина Л. К., Собина Е. П. Особенности градуирования поточных ИК-влагомеров для контроля влажности твердых веществ / Стандартные образцы. 2008. № 1. С. 58 – 63.

REFERENCES

1. Proslezhivaemost' v khimicheskikh izmereniyakh. Rukovodstvo po dostizheniyu sopostavimyykh rezul'tatov khimicheskogo analiza. Rukovodstvo EVRAKHM/SITAK [EURACHEM/CITAC Guide. Traceability in Chemical Measurement A guide to achieving comparable results in chemical measurement]. — St. Petersburg: Izd. VNIIM im D. I. Mendeleeva, 2005. — 43 p. [in Russian].
2. Minutes from the fifth meeting (February 1998) of the Consultative Committee on the Quantity of Material (CCQM) of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). — Sèvres, France, 1988.
3. Federal law of the Russian Federation of June 26, 2008 N 102-FZ "On Uniformity of Measurements" [in Russian].
4. Kazantsev V. V., Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Medvedevskikh M. Yu., Terent'ev G. I. Sostoyaniye i perspektivy razvitiya étalonnoi bazy UNIM v oblasti fiziko-khimicheskikh izmerenii [Status and prospects of development of measurement standard base of UNIM in the field of physical and chemical measurements] / Izmerit. Tekhn. 2014. N 11. P. 48 – 51 [in Russian].
5. State Standard GOST R 8.681–2009. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Gosudarstvennaya poverochnaya skhema dlya sredstv izmerenii soderzhaniya vlagi v tverdykh veshchestvakh i materialakh [State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for measuring of moisture content of firm and loose materials] [in Russian].
6. Wieland G. Water Determination by Karl Fischer Titration: Theory and Applications. — Göttingen: Verlag, 1987. — 97 p.
7. Nagel H. Thermogravimetric Moisture Analysis of Material. Principles and practical application. — Landsberg: Verlag Modern Industrie, 2003. — 71 p.
8. Kolichestvennoye opisaniye neopredelennosti v analiticheskikh izmereniyakh. Rukovodstvo EVRAKHM/SITAK [EURACHEM/CITAC Guide Quantifying uncertainty in analytical measurement]. 2nd Edition. — St. Petersburg: VNIIM im D. I. Mendeleeva, 2002. — 142 p. [in Russian].
9. Krishchenko V. P. Blizhnaya infrakrasnaya spektroskopiya [Near Infrared Spectroscopy]. — Moscow: Izd. Nauchno-metodicheskii tsentr po infrakrasnoi spektroskopii, 1997. — 638 p. [in Russian].
10. Zolotukhina L. V. Novye vozmozhnosti importozameshcheniya tsinkovogo poroshka na rynke zolotodobychi [New opportunities for import replacement of zinc powder on the gold mining market] / Zolotodobycha. 2010. N 137. P. 33 – 35 [in Russian].
11. Medvedevskikh S. V. Statisticheskie modeli ob'ekta i protsessa izmerenii vo vlagometrii tverdykh veshchestv [Statistical models of an object and process of measurements in hygrometry of solid substances] / Izmerit. Tekhn. 2011. N 9. 2011. P. 21 – 25 [in Russian].
12. Medvedevskikh S. V., Medvedevskikh M. Yu., Neudachina L. K., Sobina E. P. Osobennosti graduirovaniya potochnykh IK-vlagomerov dlya kontrolya vlazhnosti tverdykh veshchestv / Standartnye Obraztsy. 2008. N 1. P. 58 – 63 [in Russian].