

- metals by flame photometry] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 1. Part II. P. 35 – 39 [in Russian].
11. **Zarubin I. A., Garanin V. G., Labusov V. A.** Primenenie malogabaritnogo spektrometra «Kolibri-2» v atomno-émisionnom analize [The use of small-sized spectrometer “Kolibri-2” in the atomic-emission analysis] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 86 – 89 [in Russian].
  12. **Garanin V. G., Neklyudov O. A., Petrochenko D. V., et al.** Sovremennoe programnoe obespechenie dlya provedeniya AÉS analiza. Programma «Atom» [Software for atomic emission spectral analysis. “Atom” software] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 124 – 130 [in Russian].
  13. **Shabanova E. V., Zak A. A., Pogudina G. A., Khmelevskaya I. M., Men'shikov V. I.** Ispol'zovanie spektrometra Kolibri-2 dlya opredeleniya Na, K, Li i Rb v geokhimicheskikh ob'ektakh [The use of a Kolibri-2 spectrometer in determination of Na, K, Li and Rb in geochemical objects] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 98 – 104 [in Russian].
  14. **Zak A. A., Shabanova E. V., Men'shikov V. I.** Opredelenie soderzhaniya shchelochnykh élementov v geokhimicheskikh ob'ektakh s pomoshch'yu spektrometra «Kolibri-2» [Determination of alkaline elements in geological objects by spectrometer “Kolibri-2”] / *Vopr. Estestvozn.* 2015. N 2(6). P. 40 – 43 [in Russian].
  15. **Petrov A. A., Pushkareva E. A.** Korrelyatsionnyi spektral'nyi analiz veshchestv. Kn. 2: Analiz kondensirovannoi fazy [The correlation spectral analysis of substances. Book 2. Analysis of the condensed phase]. — St. Petersburg: Khimiya, 1993. — 344 p. [in Russian].
  16. **Bock R.** A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — International textbook company, 1972.
  17. **Pupyshev A. A.** Atomno-absorbtsionnyi spektral'nyi analiz [Atomic absorption spectral analysis]. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 784 p. [in Russian].
  18. **Proidakova O. A., Vasil'eva I. E.** Method to improve schemes of preparation and atomic-absorption analysis of geochemical samples / *Inorg. Mater.* 2010. Vol. 46. N 14. P. 1503 – 1512.

УДК 543.089.68:661.666

## СИНТЕЗ И ИСПЫТАНИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ

© Д. Г. Лисиенко, М. А. Домбровская, Е. Д. Кубрина<sup>1</sup>

*Статья поступила 11 октября 2016 г.*

Обсуждены особенности синтеза материалов комплекта из шести стандартных образцов состава графитового коллектора микропримесей нового типа — СОГ-30. Приведены результаты установления состава основы СО — графита осч 8-4, исследований степени неоднородности, стабильности, взаимной согласованности СО. Представлены итоги испытаний СОГ-30, выполненных во ФГУП «УНИИМ» на государственном вторичном эталоне ГВЭТ 196-1–2012 методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр NexION-300D).

**Ключевые слова:** стандартный образец состава; графитовый коллектор; синтез материала; испытания.

Методы атомного эмиссионного спектрального анализа с применением дугового возбуждения спектров весьма эффективны при контроле состава чистых веществ. Они позволяют одновременно определять большое число элементов (до 20 – 40) с достаточно низкими пределами обнаружения ( $10^{-3}$  –  $10^{-5}$  %) [1]. В настоящее время применение приборов, оснащенных анализаторами МАЭС, не только обеспечило существенное повышение экспрессности анализа, но и позволило применить современные компьютерные технологии для обработки и контроля качества результатов анализа [2]. Для снижения пределов обнаружения аналитов широко применяют предварительное концентрирование, в основном, методами экстракции (например, при определении примесей в урановых и плутониевых материалах [3, 4]) и дистилляции (например, при анализе материалов на основе оксида кремния, германия, серы, селена и ряда других) [5].

Практически всегда конечной аналитической пробой в таких химико-спектральных методиках измерений (МИЗм) является графитовый коллектор микропримесей — графитовый порошок особой чистоты, в который извлечены определяемые компоненты. Степень концентрирования, достигаемая при условии полного выделения элемента в коллектор, равна отношению масс исходной пробы и графита и часто составляет  $10^2$  –  $10^4$ . Это ведет к соответствующему снижению пределов обнаружения компонентов до  $10^{-8}$  –  $10^{-5}$  % [6].

Для градуировки химико-спектральных методик применяют синтетические образцы на основе графитового порошка (ОГ). В стандартизованных МИЗм прописывают алгоритмы приготовления таких образцов. Как правило, они достаточно сложны, поэтому при измерениях, которые относятся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, для контроля качества ОГ, а в некоторых случаях непосредственно при проведении градуировки средств измерений в соответствии с Законом

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lis-dg@yandex.ru

№ 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» должны применяться стандартные образцы утвержденного типа.

Ранее в АИЦ — Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики (РАИ) мы разработали комплекты СО состава графитового коллектора микропримесей (СОГ-28-1-6, ГСО 4166–87/4171–87 и СОГ-37-1-5, ГСО 8487–2003, МСО 1337:2007), предназначенные для метрологического обеспечения методик химико-спектрального анализа урановых и плутониевых материалов [7]. Однако в настоящее время образцы СОГ-28 израсходованы полностью, а СОГ-37 — почти полностью. Кроме того, в методики анализа материалов внесены существенные изменения по номенклатуре и нижним границам определяемых содержаний компонентов (в сторону уменьшения значений), что обусловило необходимость выпуска нового комплекта. В связи с этим АО «Сибирский химический комбинат» (СХК) вышел с предложением о создании комплекта СО состава графитового коллектора микропримесей (СОГ-30), который по своей композиции отражал бы современные требования по номенклатуре контролируемых примесей и диапазону их содержаний.

В Техническое задание на комплект СО включены 30 элементов — Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, Zr. С точки зрения удобства применения для градуировки, а также с учетом верхней границы определяемых содержаний и реально требуемых пределов определения элементов предложено включить в комплект шесть СО, равномерно в логарифмических координатах покрывающих подлежащий определению диапазон массовой доли компонентов (табл. 1).

Для изготовления материалов СО выбран контролируемый синтез по многократно опробованной технологии, заключающейся во введении дозированных количеств элементов-примесей в виде растворов (в основном) или порошков контролируемой дисперсности в порошок графит особой чистоты, термической обработке материала, измельчении и усреднении. Таким образом были приготовлены «головные смеси» (ГС) — индивидуальные порции материала

с достаточно высокой концентрацией аттестуемых элементов. Смешением ГС и основы получают образец с максимальным содержанием примесей (СОГ-1), остальные образцы комплекта — последовательным разбавлением матрицей. Эта технология дает возможность установления метрологических характеристик образцов по процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992 – 98 [6], кроме того, является практически идеальной моделью получения реальной анализируемой пробы.

Носителями аттестуемых элементов служили вещества, десятилетиями используемые для приготовления «стандартных растворов» в классических методах анализа — титриметрии и спектрофотометрии (табл. 2). Все примененные реактивы являются веществами высокой чистоты, снабжены паспортами, в которых подтверждено их соответствие требованиям соответствующих нормативных документов. Кроме того, все исходные вещества были проанализированы на содержание основного компонента, для реализации данной части работы были разработаны и аттестованы во ФГУП «УНИИМ» четыре методики определения состава реагентов.

Большинство металлов (Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn) растворяли в азотной кислоте. Часть из них, плохо или вовсе не взаимодействующих с азотной кислотой (Cr, Ni, Be), растворяли в хлороводородной кислоте, после чего хлориды переводили в нитраты многократным выпариванием до влажных солей с азотной кислотой. Металлические Sb и Sn растворяли в азотной кислоте в присутствии легко разлагаемых при нагревании комплексообразующих реагентов — винной кислоты в случае Sb и щавелевой кислоты в случае Sn. Для растворения Al, Nb, Ta, Ti и Zr применяли фтороводородную кислоту, а V растворяли в азотной с последующей добавкой серной кислоты для растворения пентаоксида. Mo, W растворяли в перексиде водорода. В качестве реагента для введения Re использовали перренат аммония, а для введения B — тетраборат натрия, навески этих реактивов растворяли в воде. Th вводили в виде аликвоты раствора тетрагидрата нитрата тория, растворенного в подкисленной азотной кислотой воде. Носителями щелочноземельных элементов (Ba, Ca) служили кар-

**Таблица 1.** Диапазоны значений массовой доли элементов (%) и предельные значения относительной погрешности аттестуемых содержаний элементов ( $\delta$ , %) в образцах комплекта

Элемент	Индекс СО					
	СОГ-30-1	СОГ-30-2	СОГ-30-3	СОГ-30-4	СОГ-30-5	СОГ-30-6
Al, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W, Zn, Zr	$(3,0 - 3,3) \cdot 10^{-2}$	$(0,9 - 1,2) \cdot 10^{-2}$	$(3,0 - 4,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,9 - 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 - 6,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,9 - 2,0) \cdot 10^{-4}$
Cu, Mn	$(0,9 - 1,2) \cdot 10^{-2}$	$(3,0 - 4,0) \cdot 10^{-3}$	$(0,9 - 1,4) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 - 4,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,9 - 2,0) \cdot 10^{-4}$	$(3,0 - 6,0) \cdot 10^{-5}$
Ag, B, Be, Cd	$(3,0 - 3,3) \cdot 10^{-3}$	$(0,9 - 1,2) \cdot 10^{-3}$	$(3,0 - 4,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,9 - 2,0) \cdot 10^{-4}$	$(3,0 - 5,0) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 - 3,0) \cdot 10^{-5}$
$\delta$ , не более	5	7	10	15	20	30

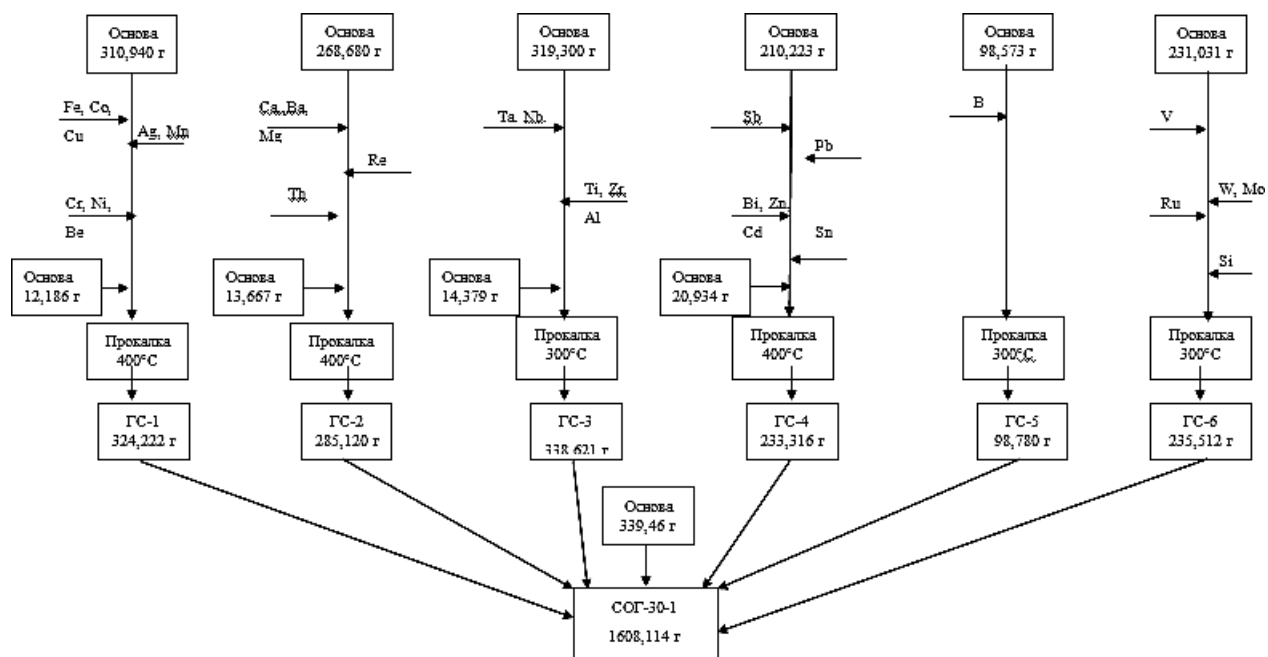


Схема синтеза головных смесей и образца СОГ-30-1 комплекта СО состава графитового коллектора микропримесей СОГ-30

бонаты, которые растворяли в разбавленной азотной кислоте. Ru вводили в виде гидроксохлорида, который растворяли в хлороводородной кислоте. Si вводили в виде водно-этанольной суспензии порошка оксида кремния с диаметром частиц менее 5 мкм, полученной методом седиментации.

Схема синтеза головных смесей и образца СОГ-30-1 комплекта СО состава графитового коллектора микропримесей СОГ-30 представлена на рисунке.

Что касается режимов термической обработки графита с нанесенными на него растворами аттестуемых элементов, то головные смеси ГС-1,2,4 решено было прокалывать при температуре 400 °С, обеспечивающей разложение нитратов, отгонку избытка серной и органических кислот, а смеси ГС-3,5,6 — при 300 °С, чтобы не допустить потерь относительно легколетучих оксидов Mo, W, V и оксифторидов Zr, Nb, Ta.

Остальные образцы комплекта получили последовательным разбавлением основной так, чтобы выдержать установленные ТЗ значения концентрации элементов и массу материала около 1000 г. Операции гомогенизации проводили в специальном цилиндрическом плексигласовом смесителе с полкой и перемешивающим стержнем.

Одним из этапов исследований является анализ матрицы графита осч 8-4. Результаты анализа используют при расчетах метрологических характеристик СО. Концентрация примесей в матрице находится вблизи или ниже границы определяемых стандартизованными МИЗм содержаний. В РАЛ была разработана, а во ФГУП «УНИИМ» аттестована методика анализа графита, основанная на предварительном 10-кратном концентрировании ряда элементов путем озоления материала на воздухе при температуре 700 °С и их последующем атомно-эмиссионном спектральном определении. При подготовке к измерениям в концентраты

Таблица 2. Перечень исходных веществ и способов их растворения

Носитель элемента	Элемент	Растворитель
Простые вещества	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn	Конц. HNO <sub>3</sub>
	Cr, Ni, Be	Конц. HCl с переводом в нитрат
	Sn	Смесь конц. HNO <sub>3</sub> и насыщенного раствора H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
	Sb	Смесь конц. HNO <sub>3</sub> и насыщенного раствора винной кислоты
	Mo, W	Конц. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Al, Nb, Ta, Ti и Zr	Конц. H <sub>2</sub> F <sub>2</sub>
	V	Конц. HNO <sub>3</sub> с переводом в сульфат
	Ba, Ca	Разб. HNO <sub>3</sub>
	Th	Разб. HNO <sub>3</sub>
	B	Разб. NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O
Карбонаты	Ba, Ca	H <sub>2</sub> O
Нитрат	Th	Конц. HCl
Тетраборат натрия	B	Водно-этанольная суспензия с дисперсностью частиц <5 мкм
Перренат аммония	Re	
Гидроксохлорид	Ru	
Оксид кремния	Si	

вводят либо 3 % хлорида натрия, либо 5 % фторида висмута. Полученные смеси запрессовывают в электроды формы «рюмка». Источником возбуждения является дуговой разряд при силе переменного тока 20 А (генератор «Везувий»). Спектры регистрируют до полного выгорания анализов с помощью дифракционного спектрографа PGS-2 с дисперсией 0,35 нм/мм, оснащенного анализатором МАЭС с программным обеспечением «Атом».

Основу СО также проанализировали в лаборатории ЗРИ АО «СХК» с использованием атомно-эмиссионных методик по ОСТ 95 10117–2010 и ОСТ 95 10554–2000 и в Лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1–2012 (масс-спектрометр NexION-300D).

Результаты анализа основы СО, зафиксированные в протоколах, представлены в табл. 3. Из рассмотрения приведенных данных следует, что полученные разными методами результаты отлично согласуются между собой. При расчетах метрологических характеристик СО были использованы значения, полученные в «УНИИМ», так как методика обладает более низкими пределами обнаружения и имеет наилучшие характеристики неопределенности результатов.

Расчет концентрации аттестуемых элементов в материалах СО проводили по формулам:

$$W_{ij} = m_{ij}/M_j; m_{ij} = \frac{1}{100} \sum W_{ij} g_{ij}$$

с учетом сведений о составе реактивов-носителей аттестуемых элементов, матрицы ( $W_{ij}$ ), результатах их

взвешивания ( $g_{ij}$ ), а также взвешивания головных смесей и готовых материалов ( $M_j$ ).

При оценке погрешности аттестованных значений были установлены ее основные составляющие: определения состава исходных материалов и процедуры приготовления СО  $\Delta_W$ , неоднородности распределения элементов  $\Delta_{но}$ , нестабильности материала  $\Delta_{нс}$ . При этом характеристику погрешности аттестованного значения рассчитывали как

$$\Delta = \sqrt{\Delta_W^2 + \Delta_{но}^2 + \Delta_{нс}^2}$$

Первую компоненту  $\Delta_W$  рассчитывали в соответствии с законом накопления погрешностей

$$\Delta_W^2 = \sum \left( \frac{\partial W}{\partial x} \right)^2 \Delta_x^2,$$

опираясь на знание метрологических характеристик  $\Delta_x$  использованных в синтезе веществ и средств измерений.

Показано, что определяющими погрешность синтеза составляющими являются погрешность установления состава основы, доминирующая для образца с наименьшим содержанием компонентов, и погрешность определения содержания основного компонента в реагенте-носителе, наиболее значительно проявляющаяся для образца с максимальным содержанием. Необходимо отметить, что для осуществленной технологии приготовления материалов и примененных исходных веществ погрешность синтеза СО оказывается незначительной по сравнению с погрешностью от неоднородности и не превышает 5–6 % даже для образца с наименьшим содержанием компонентов.

При оценке однородности распределения элементов эксперимент проводили с применением однофакторного дисперсионного анализа [8]. Для подавляющего большинства элементов использовали аттесто-

Таблица 3. Результаты анализа основы СОГ-30 (массовая доля, %)

Элемент	АЭСА + МАЭС		ИСП-МС	Элемент	АЭСА + МАЭС		ИСП-МС
	РАЛ	СХК	УНИИМ		РАЛ	СХК	УНИИМ
Ag	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Nb	$<1,4 \cdot 10^{-5}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Al	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	Ni	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,54 \cdot 10^{-5}$
B	$<1,6 \cdot 10^{-6}$	$<1,3 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-6}$	Pb	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ba	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1,0 \cdot 10^{-1}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Re	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Be	$<1 \cdot 10^{-7}$	$<3 \cdot 10^{-6}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	Ru	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Bi	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<3,2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$	Sb	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<3,2 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Ca	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-5}$	$<2,0 \cdot 10^{-5}$	Si	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$<6,7 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Cd	$<1,6 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Sn	$<1,6 \cdot 10^{-6}$	$<3,2 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Co	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	Ta	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1,5 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Cr	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	Th	$<1 \cdot 10^{-5}$	$<3,3 \cdot 10^{-4}$	$<1 \cdot 10^{-7}$
Cu	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	Ti	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$
Fe	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	V	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$3,25 \cdot 10^{-6}$
Mg	$<5 \cdot 10^{-6}$	$<3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	W	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1,3 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$
Mn	$<6 \cdot 10^{-7}$	$<1,0 \cdot 10^{-5}$	$<5 \cdot 10^{-7}$	Zn	$<4 \cdot 10^{-5}$	$<1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$
Mo	$<6 \cdot 10^{-6}$	$<1,1 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$	Zr	$<4 \cdot 10^{-6}$	$<1,6 \cdot 10^{-5}$	$<1 \cdot 10^{-6}$

ванную масс-спектральную методику, основанную на извлечении элементов в раствор и измерении аналитических сигналов с применением спектрометра ELAN 9000. Данная методика характеризуется хорошими показателями повторяемости, позволяет работать с малыми навесками пробы (5 – 10 мг), что увеличивает достоверность оценок показателя неоднородности. Fe и Si, масс-спектральное определение которых при низких концентрациях с помощью имеющегося в лаборатории оборудования выполнить невозможно, определяли атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением (PGS-2 + МАЭС + Везувий).

Выполненные исследования показали, что на уровне экспериментальной навески (5 – 10 мг) отчетливо выявляется неоднородность распределения элементов (очень большие значения  $F$ -статистики). При этом наблюдаемое различие дисперсий, характеризующих рассеяние концентраций разных элементов по объему образцов, несмотря на различие их концентраций, не противоречит гипотезе об их однородности, что позволяет однозначно охарактеризовать материал конкретного СО с точки зрения его неоднородности одним значением показателя. Расчет относительного стандартного отклонения неоднородности  $CV_n$  для оговоренной в ТЗ представительной навески, равной 100 мг, оказывается достаточно малым, что свидетельствует о высоком качестве усреднения материалов (табл. 4).

Ранее нами показана высокая сегрегационная устойчивость синтетических СО на основе графита [7] за счет его высокой сорбционной способности, что приводит к прочному закреплению соединений аттестуемых элементов на частицах основы. С тем чтобы снизить воздействие на материалы агрессивных хи-

мических веществ, обычно присутствующих в атмосфере аналитических лабораторий, образцы комплекта СОГ-30 расфасованы по 5 г в стеклянные пробирки, герметично закрытые полиэтиленовыми пробками. Такая упаковка обеспечивает надежную изоляцию материалов от действия агрессивных газообразных веществ и гарантирует сохранение аттестованных характеристик по данному фактору нестабильности на очень длительный срок. Экспериментально методом ускоренного старения путем выдержки материалов при повышенной температуре [10] доказано, что можно установить срок годности экземпляра 60 лет, и при этом погрешность от нестабильности будет незначима.

Из результатов расчета характеристик относительной погрешности, представленных в табл. 5, следует, что в данном случае полная погрешность для всех элементов и во всех образцах практически полностью определяется характеристикой неоднородности. Сами эти значения существенно лучше оговоренных требованиями ТЗ.

Завершающим этапом работ в нашей практике является оценка качества материалов комплекта в условиях их применения и сопоставление с уже существующими СО утвержденных типов. При создании СОГ-30 эти работы были выполнены в лабораториях

**Таблица 4.** Приписанные характеристики неоднородности материалов СОГ-30

Индекс СО	$CV_n$ , %	Индекс СО	$CV_n$ , %
СОГ-30-1	0,474	СОГ-30-4	2,95
СОГ-30-2	0,708	СОГ-30-5	3,96
СОГ-30-3	1,36	СОГ-30-6	5,98

**Таблица 5.** Рассчитанные значения границ относительной погрешности массовой доли элементов при доверительной вероятности 0,95 в образцах СОГ-30 (%) в сравнении с относительной погрешностью неоднородности ( $\delta_{но}$ ) и требованиями ТЗ ( $\delta$ )

Элемент	СОГ-1	СОГ-2	СОГ-3	СОГ-4	СОГ-5	СОГ-6
Al Bi Co Cr Cu Mg Ni Pb Sb Sn Ta W Zn	0,94	1,42	2,73	5,9	7,9	12,0
Ag	0,94	1,42	2,73	5,9	7,9	12,1
B	0,97	1,44	2,74	5,9	8,2	13,5
Ba	1,15	1,57	2,81	5,9	8,0	12,1
Be	1,03	1,48	2,76	5,9	7,9	12,0
Ca	1,17	1,58	2,81	6,0	8,0	12,5
Cd	0,94	1,42	2,73	5,9	8,0	12,6
Fe	0,94	1,42	2,74	5,9	8,1	12,6
Mn Mo	0,95	1,42	2,73	5,9	7,9	12,0
Nb	0,95	1,43	2,73	5,9	7,9	12,0
Re	1,17	1,58	2,81	5,9	7,9	12,0
Ru	1,60	1,92	3,02	6,0	8,0	12,0
Si	0,97	1,44	2,74	5,9	8,1	12,5
Th	0,99	1,45	2,74	5,9	7,9	12,0
Ti	0,96	1,43	2,74	5,9	8,1	12,5
V	0,97	1,44	2,74	5,9	7,9	12,0
Zr	0,95	1,42	2,73	5,9	7,9	12,0
$\delta_{но}$	0,93	1,39	2,67	5,8	7,8	11,7
$\delta$ , не более	5	7	10	15	20	30

заводов АО «СХК», где содержание аттестуемых элементов определяли по ОСТ 95 10117–2003 и ОСТ 95 10554–2000 при градуировке спектрометров с анализаторами МАЭС по ГСО 4166–87/4171–87(СОГ-28), ГСО 4519–89/4523–89(СОГ-21), ГСО 8487–2003(СОГ-37). Полученные результаты в пределах погрешности методик воспроизвели аттестованные значения массовой доли, подтвердили хорошую согласованность образцов в комплекте СОГ-30 и разных комплектов между собой.

В соответствии с Приказом Минпромторга РФ № 1081 стандартные образцы должны быть подвергнуты испытаниям для установления (подтверждения) значений аттестуемых характеристик. Испытания комплектов СОГ-30 выполнены в Лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». Измерения выполнены на государственном вторичном эталоне единиц массовой доли ГВЭТ 196-1–2012 методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (масс-спектрометр NexION-300D).

Сопоставление полученных результатов с аттестованными значениями массовой доли элементов выполнено методом регрессионного анализа. В случае СОГ-30 принята исходная модель связи экспериментального ( $W$ ) и аттестованного ( $W$ ) значений концентрации элемента в виде:

$$W = kW^a.$$

Переход к логарифмическим координатам (из-за широкого диапазона вариации концентрации в образцах комплекта, охватывающего 2,5 порядка величины) приводит к преобразованию модели в линейное уравнение

$$\lg W = b + a \lg W,$$

где  $a$  — угловой коэффициент;  $b$  — свободный член,  $b = \lg k$ .

Для проверки гипотезы о равенстве экспериментальных ( $W$ ) и аттестованных ( $W$ ) значений концентрации элемента использован критерий Стьюдента, с помощью которого подтверждено отсутствие статистически значимых различий  $a$  и  $b$  от 1 и 0 соответственно. Коэффициент детерминированности взаимосвязи между  $\lg W$  и  $\lg W$  для разных элементов находится в пределах от 0,9976 до 1,000 при критическом значении 0,6577 для доверительной вероятности 0,95. Все приведенное является подтверждением правильности установленных значений аттестованных характеристик, поэтому *результат испытаний СО состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-30) признан положительным*. Аттестованные значения СО прослеживаются к эталону единицы массы (килограмм) ГЭТ 3–2008 посредством применения весов, поверенных в соответствии с поверочной схемой ГОСТ 8.021–2005 «ГСИ. Государственная пове-

рочная схема для средств измерений массы» и к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов посредством применения Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1–2012 при установлении состава материала — основы СО и подтверждении расчетных значений аттестованных характеристик. Тип СО состава графитового коллектора микропримесей (комплект СОГ-30) утвержден приказом Росстандарта № 787, регистрационный номер ГСО 10777–2016.

Таким образом, спектрометристы-аналитики получили еще один комплект образцов утвержденного типа СОГ-30, который может быть применен в *сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений* и предназначен для градуировки средств измерений, установления метрологических характеристик СО состава чистых веществ, аттестации методик измерений и контроля точности результатов анализа чистых веществ, выполняемого по методикам, в которых метод определения предусматривает приготовление коллектора микропримесей на основе графитового порошка особой чистоты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Х. И. Зильберштейна. — СПб.: Химия, 1994. — 327 с.
2. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
3. ОСТ 95 10117–2003. Уран. Химико-спектральная методика измерения содержания примесей. — М.: ВНИИИМ, 2001.
4. ОСТ 95 555–2002. Плутоний, его сплавы с ураном, цирконием, галлием, диоксид плутония, смешанное уран-плутониевое оксидное топливо. Методика спектрального анализа. — М.: ВНИИИМ, 2001.
5. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с.
6. Цыганкова А. Р., Шаверина А. В., Шелпакова И. Р., Сапрыкин А. И. Сравнение аналитических возможностей комбинированных методик анализа высоко чистых веществ с возбуждением излучения в дуге постоянного тока и индуктивно связанной плазме / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. С. 420 – 424.
7. Лисенко Д. Г., Домбровская М. А. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей: синтез, аттестация, применение / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 3. С. 285 – 294.
8. МИ 1992–98. ГСИ. Метрологическая аттестация СО состава веществ и материалов по процедуре приготовления. — Екатеринбург: УНИИМ, 1998. — 14 с.
9. ГОСТ 8.531–2002. ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. — М.: Изд-во стандартов, 2002. — 11 с.
10. Р 50.2.031–2003 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. — М.: Изд-во стандартов, 2003. — 12 с.

## REFERENCES

1. Zil'bershtein Kh. I. (ed.). Spektral'nyi analiz chistykh veshchestv [Spectral analysis of pure substances]. — St. Petersburg: Khimiya, 1994. — 327 p. [in Russian].
2. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: state-of-the-art and analytical potentials / Zh. Analit. Khim. 2012. Vol. 67. N 7. P. 697 – 707 [in Russian].

3. OST 95 10117–2003. Uran. Khimiko-spektral'naya metodika izmereniya sodержaniya primesei [Uranium. Chemical-spectral method for measuring the content of impurities]. — Moscow: Izd. VNIINM, 2001 [in Russian].
4. OST 95 555–2002. Plutonii, ego splavy s uranom, tsirkoniem, galliim, dioksid plutoniya, smeshannoe uran-plutonievое oksidnoe toplivo. Metodika spektral'nogo analiza [Plutonium, its alloys with uranium, zirconium, gallium, plutonium dioxide and mixed uranium-plutonium oxide fuel. The technique of spectral analysis]. — Moscow: Izd. VNIINM, 2001 [in Russian].
5. Karpov Yu. A., Savostin A. P. Metody probotobora i probopodgotovki [Methods of sampling and sample preparation]. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. — 243 p. [in Russian].
6. Tsygankova A. R., Shaverina A. V., Shelpakova I. R., Saprykin A. I. Sravnenie analiticheskikh vozmozhnostei kombinirovannykh metodik analiza vysoko chistykh veshchestv s vobuzhdeniem izlucheniya v duge postoyannogo toka i induktivno svyazannoi plazme [The comparison of analytical possibilities of combined methods for analysis of high-purity substances by direct current arc and inductivity coupled plasma methods] / Analit. Kontrol'. 2012. Vol. 16. N 4. P. 420 – 424 [in Russian].
7. Lisienko D. G., Dombrovskaya M. A. Standartnye obratzysy sostava grafitovogo kollektora mikroprimesei: sintez, attestatsiya, primeneniye [Certified reference materials of graphite collector of microimpurities: synthesis, certification, application] / Analit. Kontrol'. 2005. Vol. 9. N 3. P. 285 – 294 [in Russian].
8. MI 1992–98. GSI. Metrologicheskaya attestatsiya SO sostava veshchestv i materialov po protsedure prigotovleniya [State system for ensuring the uniformity of measurements of solid and disperse. Metrological attestation of reference materials of substances and materials composition by preparation procedure]. — Yekaterinburg: Izd. UNIM, 1998. — 14 p. [in Russian].
9. State Standard GOST 8.531–2002. GSI. Standartnye obratzysy sostava monolitnykh i dispersnykh materialov. Sposoby otsenivaniya odnorodnosti [State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment]. — Moscow: Izd-vo standartov, 2002. — 11 p. [in Russian].
10. R 50.2.031–2003 GSI. Standartnye obratzysy sostava i svoystv veshchestv i materialov. Metodika otsenivaniya kharakteristiki stabil'nosti [State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard specimens of composition and properties of substances and materials — method for assessment of stability characteristics]. — Moscow: Izd-vo standartov, 2003. — 12 p. [in Russian].

УДК 543.42:661.666

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ГРАФИТОВОГО КОЛЛЕКТОРА МИКРОПРИМЕСЕЙ

© М. А. Домбровская, Д. Г. Лисиенко, Ч. Г. Гильмуллина, Е. Д. Кубрина<sup>1</sup>

*Статья поступила 11 октября 2016 г.*

Оптимизированы условия атомно-эмиссионного спектрального определения примесей в порошковом графите методом фракционной дистилляции в дуговом разряде переменного тока. Регистрация спектров выполнена с использованием спектрометра PGS-2, оснащенного анализатором МАЭС. Изучено влияние силы тока разряда, состава и концентрации буферной добавки, способа дозирования пробы на результаты анализа.

**Ключевые слова:** графитовый коллектор микропримесей; атомно-эмиссионный спектральный анализ; фракционная дистилляция.

При выполнении анализа отработанного высокоактивного ядерного горючего и материалов высокой чистоты широко применяют различные способы отделения матрицы и концентрирования определяемых примесей на графитовом порошке в качестве коллектора. Графитовый концентрат анализируют методом эмиссионного спектрального анализа с дуговым возбуждением, используя для градуировки спектрометров (спектрографов) комплекты стандартных образцов (СО) состава графита или графитового коллектора микропримесей.

Целью исследований являлось изучение и совершенствование атомно-эмиссионной методики определения Ag, Al, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Re, Ru, Sb, Si, Sn, Ta, Th, Ti, V, W,

Zn, Zr в порошковом графите квалификации осч 8-4 по ГОСТ 23463–79 и создаваемых стандартных образцах состава графитового коллектора микропримесей СОГ-30.

В качестве базовой в АИЦ — Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики (РАЛ) УрФУ использована разработанная и аттестованная в ОАО «ВНИИНМ им. А. А. Бочвара» методика СТК-33-2014 «Уран. Химико-спектральная методика измерения содержания примесей». По данной методике возможно определение подавляющего большинства перечисленных аналитов, за исключением Ag, Be, Bi, Re, Ru, Sb, Sn, Th. Сущность методики измерений (МИзм) состоит в реализации условий фракционного испарения разных групп контролируемых компонентов в присутствии буферных добавок: спектроскопического буфера (СБ) — NaCl или химически активного буфера (ХАБ) — BiF<sub>3</sub> в концентраци-

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: margodomb@yandex.ru