

ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ, СВЯЗАННЫХ С АНАЛИЗАМИ ДРАГОЦЕННЫХ МЕТАЛЛОВ И ДРУГИХ МАТЕРИАЛОВ

Г.А.Шевелев, Е.А.Кембаев, К.Ж.Билялова, О.М.Пахорукова, Е.Е.Звонкова, Б.Ш.Ахметов
 Центр кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан
 480061, Алматы, Ташкентская, 511

Рассмотрены практические вопросы метрологической аттестации современного аналитического оборудования и методик выполнения измерений. На обширном экспериментальном материале по анализам драгметаллов и других материалов показано, что независимо от метода, матрицы и определяемого элемента основной вклад в допускаемые отклонения и нормы погрешности вносят неоднородность стандартных образцов и погрешность их изготовления, особенно в области концентраций $< 1 \text{ ppm}$. Полученные в работе значения норм погрешностей и допускаемых отклонений рекомендуются для применения в государственных стандартах на МВИ содержания примесей в чистых драгметаллах.

Шевелев Герман Алексеевич - кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории Центра кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан

Область научных интересов: ядерная физика, ядерная спектроскопия, радиационная физика твердого тела, метеоритика, аналитическая химия благородных металлов.

Автор более 120 печатных работ.

Кембаев Ермек Абишевич - заместитель директора Центра кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан

Область научных интересов: проблемы добычи, переработки золоторудного сырья, экономические проблемы драгоценных металлов.

Автор 3 печатных работ.

Билялова Калима Жумановна - кандидат химических наук, гл. эксперт Центра кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан

Область научных интересов: физическая химия и катализ, аналитическая химия

благородных металлов.

Автор 30 печатных работ.

Пахорукова Ольга Михайловна - ведущий эксперт Центра кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан

Область научных интересов: молекулярная спектроскопия, масс-спектрометрия, аналитическая химия благородных металлов.

Автор 46 печатных работ.

Звонкова Елена Ефремовна - ведущий эксперт Центра кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан

Область научных интересов: аналитическая химия благородных металлов.

Автор 29 печатных работ.

Ахметов Болат Шайзаданович - ведущий инженер Центра кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан

Область научных интересов: физика электромагнитных излучений.

Автор 2 печатных работ.

Современная аналитическая база стремительно развивается как в методическом плане, так и в инструментальном. Появляются новые методы проведения анализа, основанные не толь-

ко на новых явлениях и открытиях в области физики, химии, но и в результате усложнения инструментального парка, его универсальности, почти полной автоматизации, быстроты и, есте-

ственно, удорожания.

Действующие государственные стандарты на методики выполнения измерений (МВИ) [1,2,3,4] уже не соответствуют применяемому аналитическому оборудованию, достигаемым нормам погрешности, воспроизводимости при проведении анализов драгоценных металлов. Кроме того, действующие стандарты на МВИ не объясняют установленные значения норм погрешностей и допускаемых отклонений, их зависимости от определяемого элемента, матрицы, в том числе для новой аналитической техники.

Потребители новой, современной аналитической техники обычно сталкиваются в работе с несколькими проблемами при ее аттестации.

1. Современная аналитическая техника поступает на рынок СНГ в основном из Западной Европы, Америки и Японии. Техническая документация на аналитическое оборудование этих стран не соответствует требованиям, действующим в СНГ на аналогичное оборудование. Поэтому возникают трудности с его аттестацией в государственных органах по стандартизации и метрологии. Предприятия, приобретающие такие приборы, решают проблему создания технической эксплуатационной документации на каждый прибор, расходуют на это дополнительные средства и время, чтобы утвердить эту документацию в Госстандарте, а заодно решить вопрос занесения прибора в Госреестр.

2. Другая проблема - это методики выполнения измерений на этой технике. Действующие методики выполнения измерений (МВИ) [1, 2, 3] созданы и утверждены для конкретных приборов и методов анализа и, как правило, не могут быть использованы для целей анализа на новых приборах и применяемых методов. Поэтому, согласно требованиям нормативных документов [4, 5, 6], МВИ создаются на каждый материал, на конкретный метод и на определенную аналитическую технику.

3. Следующая проблема при создании МВИ для новой техники - это определение метрологических характеристик: норм погрешностей и допускаемых отклонений. В действующих нормативных документах установлены единые нормативы допускаемых отклонений и норм погрешностей на драгоценные металлы, которые не слишком отличаются, например, для аффинированного золота и серебра и не зависят от определяемого элемента. В действительности имеется матричная зависимость чувствительности и пределов обнаружения атомно-эмиссионных, рентгеновских и атомно-абсорбционных методов ана-

лиза. Поэтому встает вопрос о том, как определять метрологические характеристики для нового метода, например, для масс-спектрометрии с индукционной плазмой.

Все перечисленные выше проблемы были решены в лаборатории Центра кассовых операций и хранения ценностей Национального Банка Республики Казахстан (далее Центр). Если вопросы создания технической документации решаются достаточно просто, необходимы только небольшие деньги и время на ее разработку, то МВИ требуют гораздо больше времени, средств и стандартных образцов на все виды анализов.

Лаборатория Центра уже в течение пяти лет эксплуатирует современное аналитическое оборудование фирмы «Спектро Аналитикал Инструментс» (атомно-эмиссионный спектрометр с искровым возбуждением «Спектро Лаб-S», атомно-эмиссионный спектрометр с индукционной плазмой «Спектро Флейм-R», масс-спектрометр с индукционной плазмой «Спектротомасс-ICP» и рентгеновские спектрометры «Спектро X-Лаб», «Спектро X-Тест»).

Она обеспечена стандартными образцами практически всех драгметаллов и сплавов на их основе российского, канадского, южно-африканского производства, стандартными растворами практически всех элементов производства фирмы "Мерк" и других западных фирм. Лабораторией получены обширные экспериментальные данные по анализу чистых аффинированных драгметаллов, сырья и отходов, содержащих драгметаллы, природных вод, которые были использованы при проведении расчетов реальных значений допускаемых отклонений при параллельных измерениях, норм погрешностей, их зависимостей от элементов, матриц и методов.

При использовании твердых стандартных образцов драгметаллов класса ГСО, СОП, зарубежных образцов и синтетических растворов (аттестованных смесей) были проведены метрологические исследования МВИ примесей в драгметаллах, сплавах, горных породах, природных и сточных водах при использовании атомно-эмиссионных приборов с искровым возбуждением, индукционной плазмой, масс-спектрометра с индукционной плазмой. Значения среднего квадратического отклонения (СКО) в параллельных измерениях концентрации примеси определяли по 15 измерениям для каждого элемента в каждой матрице и для конкретного прибора.

Оценка абсолютных допускаемых расхождений в параллельных определениях производилась по формуле (1) [7, 8, 9]:

$$G = S \sqrt{\frac{n}{\chi^2_{1-\gamma}(n)}} \quad (1)$$

где χ - коэффициент Стьюдента;

γ - доверительная вероятность;

n - число измерений;

S - среднее квадратическое отклонение результатов параллельных определений;

G - верхняя граница среднего квадратического отклонения результатов параллельных определений для $\gamma = 0.95$.

Для $n \geq 10$ $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$ - среднее квадратическое отклонение в параллельных измерениях для случая неизвестной генеральной средней, где x_i - измеренное значение концентрации элемента;

\bar{x} - среднее арифметическое значение из 15 измерений.

При определении норм погрешностей результатов анализов систематические составляющие погрешностей сводились к минимуму путем тщательной калибровки приборов по всем имеющимся стандартным образцам, синтетическим растворам и сравнением результатов анализов одних и тех же образцов, полученных другими лабораториями.

Оценка допускаемых расхождений между результатами анализов производилась по формуле

$$G_d = D = S_d \sqrt{\frac{n}{\chi^2_{1-\gamma}(n)}} \quad (2)$$

где G_d - верхняя граница среднего квадратического отклонения результатов анализа для $\gamma = 0.95$ и для $n \geq 10$;

D - допускаемое расхождение результатов анализа ГСО;

S_d - среднее квадратическое отклонение результатов анализа для случая известной генеральной средней x_0 :

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_0)^2}{n}} \quad (3)$$

где x_0 - аттестованная величина концентрации конкретной примеси в стандартном образце;

Норма погрешности результатов анализа рассчитывалась по формуле (4) [5]:

$$\Delta = \sqrt{\Delta_{AT}^2 + 0,5D^2} \quad (4)$$

где Δ_{AT} - погрешность аттестации ГСО.

По полученным данным для образцов ГСО золота, образцов ГСО серебра, платины, горных пород и природных вод построена зависимость расчетных значений абсолютных допускаемых отклонений и норм погрешности от концентраций примесей в стандартных образцах для разных элементов (рис. 1, 2). Зависимости, изображенные на рис. 1, 2, даны для следующих элементов: Mg, Al, Si, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi.

Все значения допускаемых отклонений и норм погрешностей укладываются в сравнительно узкий коридор в широком диапазоне концентраций примесей независимо от определяемого элемента, матрицы, метода анализа (прибора).

В таблице приведены верхние границы значений D и Δ , взятые из рис. 1, 2. Из рисунков видно, что значения D и Δ , полученные на разных приборах и в различных матрицах, имеют близкие значения.

Массовая доля примеси, %	Нормы погрешности Δ , %	Абсолютное допускаемое расхождение D , %
0,00002	0,000018	0,000018
0,00005	0,000045	0,000045
0,0001	0,00009	0,00009
0,0003	0,00023	0,00025
0,0005	0,0003	0,00033
0,0010	0,0005	0,0005
0,0015	0,0005	0,0006
0,0020	0,0006	0,0008
0,0025	0,00065	0,0009
0,0030	0,0007	0,0010
0,0040	0,0008	0,0011
0,0050	0,0009	0,0012
0,0060	0,0011	0,0012
0,0080	0,0016	0,0014
0,0100	0,0020	0,0018
0,0150	0,0030	0,0021
0,0200	0,0035	0,0023
0,0250	0,0040	0,0025
0,0300	0,0050	0,0026
0,0400	0,0060	0,0027
0,0500	0,0065	0,0030
0,1000	0,0080	0,0035

Так как совокупность значений D и Δ их зависимости от концентраций и от элементов, представленные на рис. 1, 2, не удалось описать каким-либо уравнением, то в таблице приводятся максимальные величины D и Δ , взятые из рисун-

ков. Такой подход дает возможность избежать нормирования D и Δ по отдельным элементам. Этим, по-видимому, и объясняется отсутствие зависимости D и Δ от конкретного элемента в ГОСТах на методы анализов.

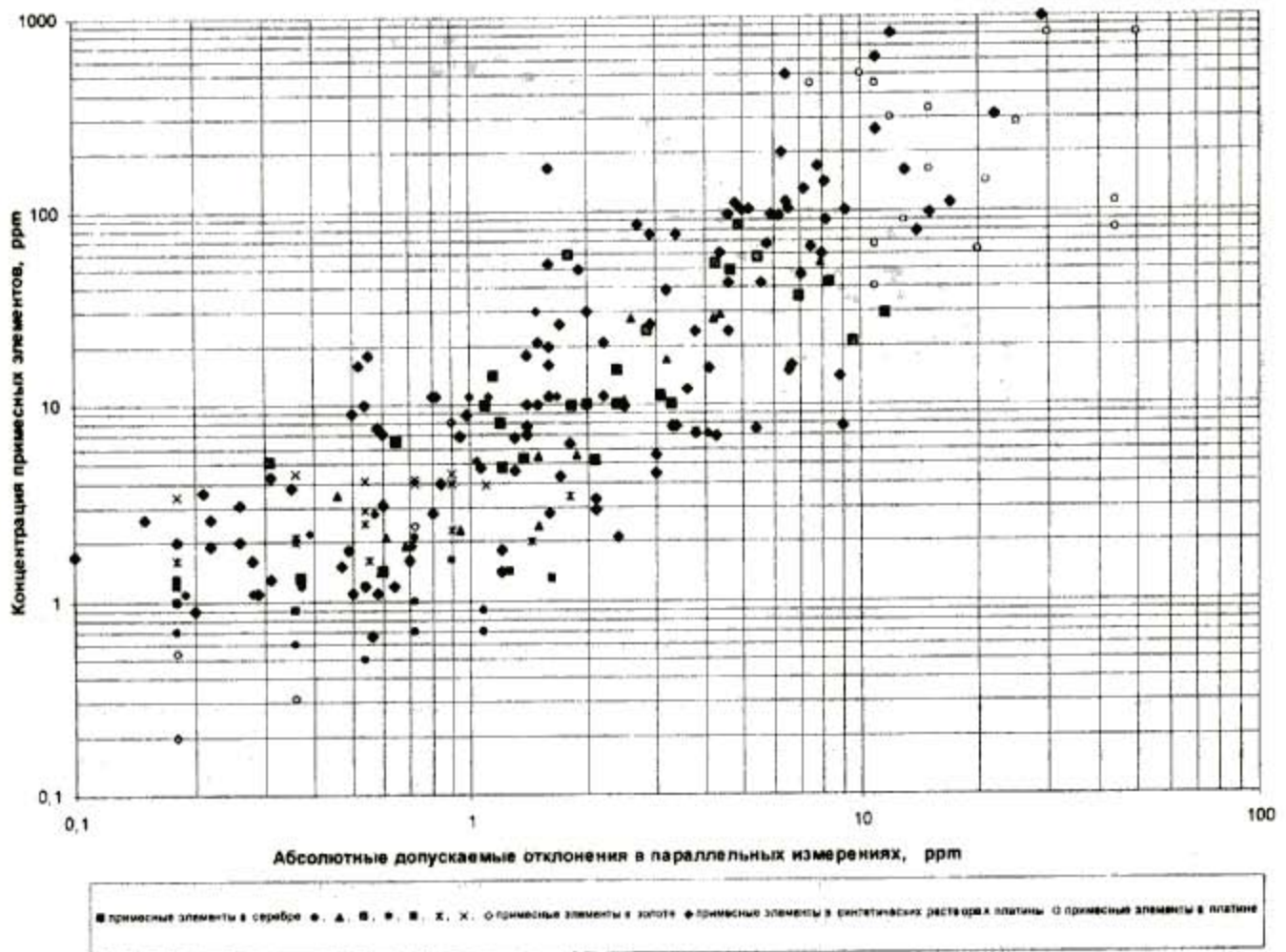


Рис.1. Допускаемые отклонения в параллельных измерениях для примесей в стандартных образцах золота, серебра, платины и синтетических растворах на основе платиновой матрицы.

Как видно, рост величины D уменьшается при больших концентрациях, а рост Δ остается примерно постоянным, хотя разброс значений Δ при больших концентрациях уменьшается (рис.2). Такая зависимость Δ связана с большими значениями погрешностей стандартных образцов.

Этот вывод подтверждается также и тем, что D и Δ , полученные для синтетических растворов, используемых нами для анализа природных вод, платиновых стандартных образцов в порядке участия в межлабораторных испытаниях ГСО платины, изготовленных Екатеринбургским заводом по переработке цветных металлов, имеют значения примерно на порядок меньше (рис. 3).

На этом же рисунке показана зависимость D , полученная для стандартных образцов ГСО пла-

тины. Большие значения D и Δ для ГСО платины по отношению к синтетическим растворам, полученные на масс-спектрометре при работе с растворами, указывают на подавляющий вклад погрешности и неоднородности стандартных образцов.

Значения, приведенные в таблице, не превышают норм погрешности и абсолютных допускаемых расхождений для ГОСТ 27973.1-88 [2], находятся на уровне атомно-эмиссионного метода анализа с индукционной плазмой и могут применяться для анализа различного рода драгметаллов на атомно-эмиссионных спектрометрах, масс-спектрометрах с индукционной плазмой при использовании синтетических растворов (аттестованных смесей) и образцов ГСО.

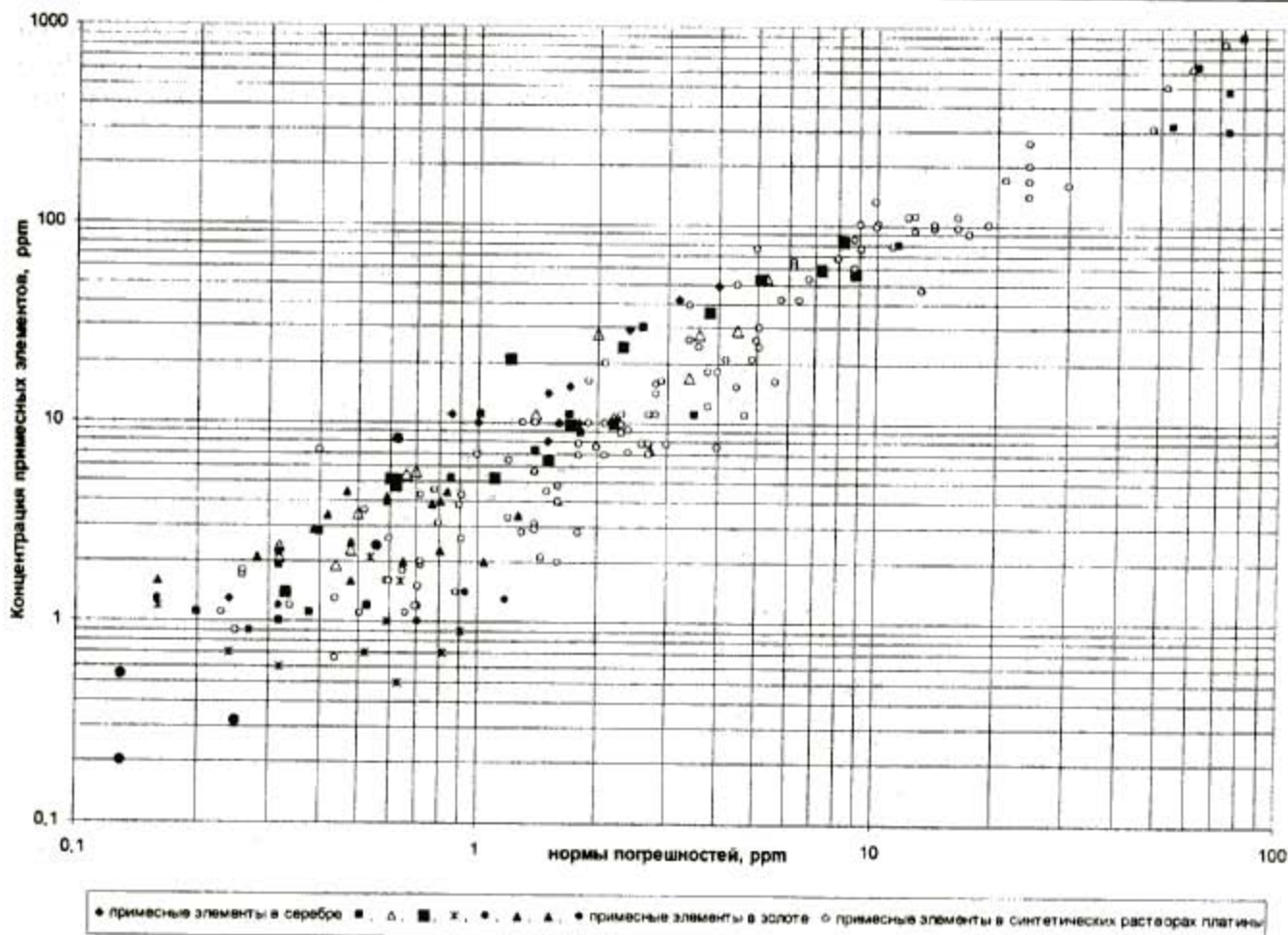


Рис. 2. Нормы погрешностей, полученные для примесных элементов в стандартных образцах золота, серебра, платины и синтетических растворах на основе платиновой матрицы

Таким образом, на основе результатов, изложенных в работе, показано следующее:

1. Независимо от метода, матрицы и определяемого элемента, основной вклад в допускаемые отклонения и нормы погрешности вносят неоднородность стандартных образцов и погрешности их изготовления, особенно в области концентраций < 1 ppm.

2. Применяемое в работе новое, более точное современное аналитическое оборудование позволяет значительно понизить массовые доли определяемых примесей и расширить диапазон определяемых элементов, однако значения норм погрешностей и абсолютные допускаемые отклонения уменьшить не удастся при калибровке по стандартным образцам из-за значительных погрешностей в их аттестации и их неомогенности.

3. По-видимому, аналогичные выводы можно получить и на другом, не менее точном оборудовании.

4. Полученные значения норм погрешностей и допускаемых отклонений можно рекомендовать

для применения в государственных стандартах на МВИ содержания примесей в чистых драгметаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов Ю.А., Малых В.Д. Серебро, методы анализа, ГОСТ 28353.0-3. - 89. М.: Изд-во стандартов, 1990.
2. Карпов Ю.А. и др. Золото, методы анализа, ГОСТ 27973.0-3. - 88. М.: Изд-во стандартов, 1989.
3. Корнеев В.А. и др. Платина, методы анализа, ГОСТ 12226-80. М.: Изд-во стандартов, 1980.
4. ГОСТ 8.326-89. Метрологическая аттестация средств измерений. М.: Изд-во стандартов, 1990.
5. Карпов Ю.А., Малых В.Д. ГОСТ 27973.0 - 88. Общие требования к методам анализа. М.: Изд-во стандартов, 1988.
6. ГОСТ 8.010-90. Методики выполнения измерений. М.: Изд-во стандартов, 1991.
7. ГОСТ 8.207 - 76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений (основные положения). М.: Изд-во стандартов, 1976.
8. Стандарт СЭВ - СТ СЭВ 876 - 78. Правила опре-

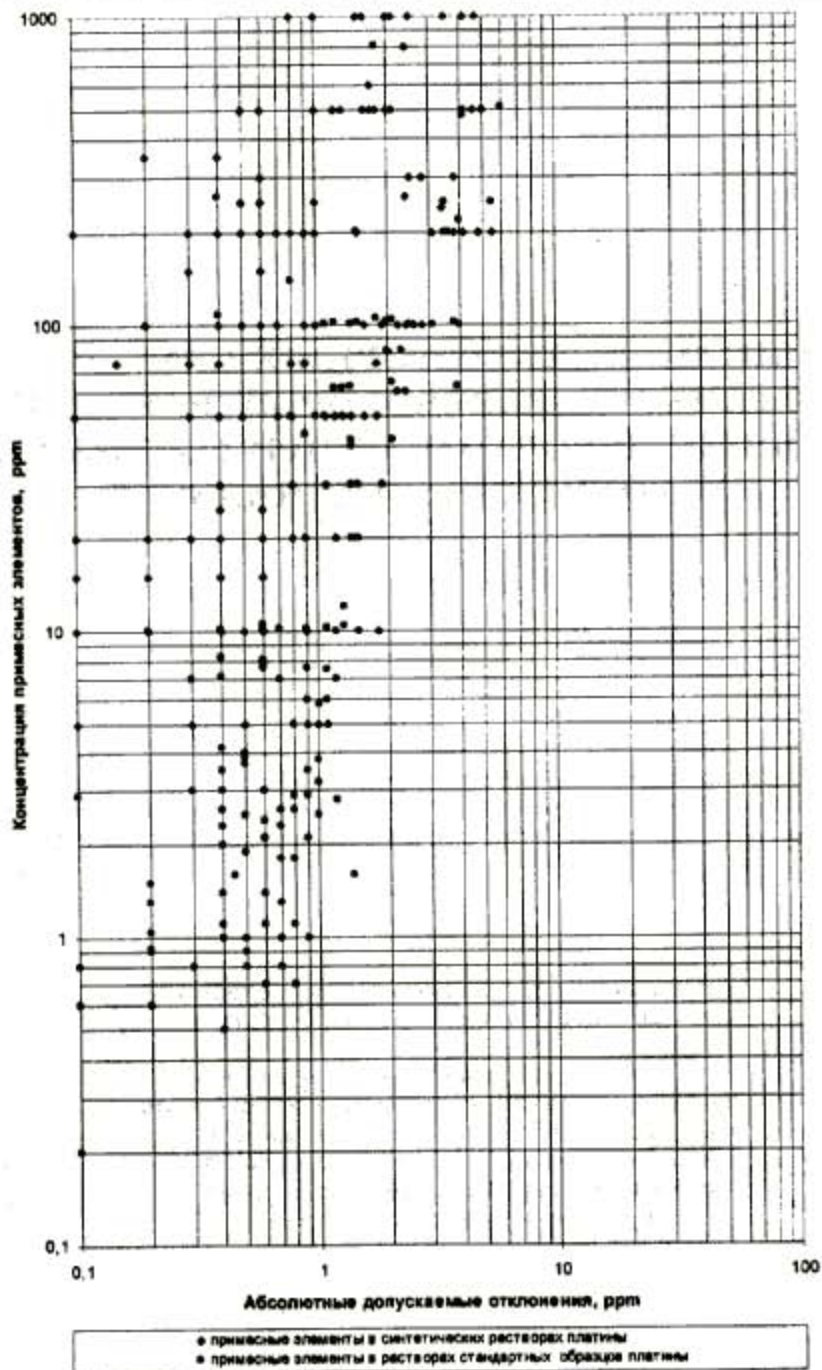


Рис. 3. Допускаемые отклонения, полученные при измерениях синтетических растворов и растворов ГСО платины. Измерения сделаны на масс-спектрометре с индукционной плазмой

деления оценок и доверительных границ для параметров нормального распределения.

9. Артемьев Б.Г., Голубев С.М. Справочное пособие, Кн 1,2 (для работников метрологических служб). М.: Изд-во стандартов, 1990. Т.1. С.116-155.

* * * * *