

■ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ / MODERN METHODS OF ANALYZING SUBSTANCES AND MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-2-41-55

УДК 006.9:543.3

ПРИМЕНЕНИЕ РЯДА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА В ХОДЕ АТТЕСТАЦИИ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ВОДЫ ПРИРОДНОЙ

© Трубачева Л. В., Лоханина С. Ю., Белова Т. И.

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет» (ФГБОУ ВО «УдГУ»)

г. Ижевск, Россия

e-mail: swetlei@mail.ru

Поступила в редакцию – 03 марта 2020 г., после доработки – 22 мая 2020 г.

Принята к публикации – 01 июня 2020 г.

Авторами работы приведены экспериментальные данные по разработке специального образца в виде дисперсного материала, имитирующего минеральный макрокомпонентный состав воды природной поверхностной. Проведено сравнение результатов исследования, полученных рядом физико-химических методов анализа определения массовой концентрации микрокомпонента – марганца (II) в образце.

Определение массовой концентрации марганца (II) проводили методами спектрофотометрии по ПНД Ф 14.1:2.61, рентгенофлуориметрии по ПНД Ф 14.1:2.4.130, инверсионной вольтамперометрии по ПНД Ф 14.1:24.217.

Проведены процедуры установления метрологических характеристик специального образца для контроля точности результатов измерений массовой концентрации марганца (II) рядом физико-химических методов анализа.

Отмечен ряд достоинств и недостатков аттестованных методик измерений, которые широко применяются в химических лабораториях при определении содержания марганца в воде природной поверхностной. Показана необходимость проведения процедуры аттестации спектрофотометрической методики с использованием в качестве окислителя ионов марганца (II) -- периода натрия.

Ключевые слова: многокомпонентные образцы состава, образцы для контроля, методики измерений, внутри-лабораторный контроль качества результатов измерений, марганец, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, инверсионная вольтамперометрия, молекулярно-абсорбционный спектроскопический метод

Ссылка при цитировании:

Трубачева Л. В., Лоханина С. Ю., Белова Т. И. Применение ряда физико-химических методов анализа в ходе аттестации многокомпонентного образца состава воды природной // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 2. С. 41–55. DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-2-41-55.

For citation:

Trubacheva L. V., Lohanina S. Yu., Belova T. I. Application of a number of physical and chemical analysis methods the assessment of a multicomponent sample composition of natural water. *Measurement standards. Reference materials*. 2020;16(2): 41–55. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-2-41-55 (In Russ.).

APPLICATION OF A NUMBER OF PHYSICAL AND CHEMICAL ANALYSIS METHODS THE ASSESSMENT OF A MULTICOMPONENT SAMPLE COMPOSITION OF NATURAL WATER

© Larisa V. Trubacheva, Svetlana Yu. Lohanina, Tat'iana I. Belova

Udmurt State University, Izhevsk, Russia
e-mail: swetlei@mail.ru

Received – 03 March, 2020. Revised – 22 May, 2020.

Accepted for publication – 01 June, 2020.

The authors present experimental data on the development of a special sample in the form of a dispersed material that simulates the mineral macro-component composition of natural surface water. The results of the study obtained by a number of physico-chemical analysis methods were compared to determine the mass concentration of the micro-component – manganese (II) in the sample.

Determination of the mass concentration of manganese (II) was carried out by the methods of spectrophotometry for PND F 14.1:2.61, x-ray fluorometry for PND F 14.1:2:4.130, inversion voltammetry for PND F 14.1:24.217.

Procedures for establishing the metrological characteristics of a special sample to control the accuracy of the results of measurements of the mass concentration of manganese (II) using a number of physico-chemical analysis methods have been carried out.

A number of advantages and disadvantages of certified measurement methods that are widely used in chemical laboratories for determining the content of manganese in natural surface water are noted. The necessity of carrying out the procedure of certification of the spectrophotometric method with the use of manganese (II) ions – sodium periodate as an oxidizer is shown.

Keywords: multicomponent composition samples, samples for control, measurement techniques, in-laboratory quality control of measurement results, implementation of measurement techniques in the laboratory

Введение

В настоящее время ведущее место среди испытательных лабораторий (ИЛ) занимают те, которые внедрили системы менеджмента качества (СМК) в соответствии с требованиями межгосударственного стандарта ГОСТ ISO/IES17025 [1]. Одним из обязательных требований, предъявляемым к организации работ, является обеспечение достоверности результатов измерений, получаемых в процессе деятельности лаборатории. Гарантом постоянного поддержания правильности и требуемой точности получаемых результатов служат такие документированные процедуры СМК, как управление оборудованием, внутренние аудиты, порядок работы со стандартными образцами, управление записями и т. п. Документированная процедура «Контроль качества результатов испытаний» регламентирует организацию внутрилабораторного контроля и участие лаборатории в межлабораторных

сличениях [1, 2]. Без успешного внедрения указанной процедуры химико-аналитической лаборатории невозможно подтвердить компетентность в области количественного химического анализа.

При реализации алгоритмов внутрилабораторного контроля многие экоаналитические лаборатории сталкиваются с проблемами выбора образцов для контроля (ОК). Широкий ассортимент однокомпонентных ОК обеспечивает только контроль стабильности градуировочных характеристик средств измерений, что недостаточно для получения объективных оценок качества получаемых результатов. В этом случае не проводится контроль правильности реализации процедуры пробоподготовки, которая является важной для многих физико-химических методов анализа.

Одним из подходов к контролю всей процедуры прохождения пробы через анализ является использование многокомпонентных образцов, близких по составу

ву матрицы к анализируемым объектам [3–7]. В своей деятельности Провайдер проверок квалификации лабораторий ФГБОУ ВО «УдГУ» до 2016 г. успешно применял разработанные и созданные в лаборатории кафедры Фундаментальной и прикладной химии образцы-имитаторы, близкие по составу матрицы к природным водам Удмуртской Республики [8].

В современных условиях многие лаборатории в своей деятельности используют несколько методик измерений (МИ) для определения одного компонента, основанные, как правило, на разных методах анализа [9]. Обеспечение единства измерений состава природных образцов, осуществленных разными методами, в деятельности ИЛ становится первоочередной задачей [10]. Особое внимание в случае отсутствия исследований коммутативности образца [11] при оценивании результатов контрольных процедур уделяется методу, который применяется для установления метрологических характеристик образца для контроля (ОК).

В ходе установления содержания микрокомпонентов в составе воды, в частности ионов металлов, влияние на получаемый результат наиболее заметно при вариации используемых методов. Это обусловлено высокими концентрациями сопутствующих макрокомпонентов в анализируемых образцах.

Целью работы явилось сравнение результатов, полученных в ходе установления метрологических характеристик образца-имитатора состава воды природной, созданного для контроля измерений содержания ионов марганца (II). Результаты получены разными методами анализа. Основными критериями для сравнения приняты аттестованное значение, его расширенная неопределенность, неопределенности от неоднородности и нестабильности образца, а также от способа характеристики [12–14].

Материалы и методы

В соответствии с целью исследования проведен эксперимент по созданию дисперсного материала, имитирующего по химическому составу матрицу природных вод. Базовые данные о качественном и количественном составе матричных компонентов получены из ряда библиографических источников, описывающих состав и состояние региональных природных вод [8, 15].

В Удмуртии для организации централизованного питьевого водоснабжения используется 2540 источников, в том числе 10 поверхностных и 2530 подземных. В зоне пресных вод (ЗПВ) распространены как кондичионные питьевые воды HCO_3-Ca , HCO_3-Na , $\text{Cl}-\text{Na}$

или $\text{HCO}_3-\text{SO}_4-\text{Cl}-\text{Na}$ типа (превышения ПДК обуславливаются только антропогенной деятельностью), так и воды, не пригодные для использования в питьевых целях из-за превышений ПДК по некоторым компонентам и свойствам. В природных источниках воды превышено содержание железа и бора. В четыре раза также превышена норма содержания марганца и в три раза превышен уровень нитратов. Таким образом, вода не соответствует требованиям СанПиН 2.1.4.1074–01 по одному или нескольким из перечисленных показателей. Данная ситуация с качеством добываемой воды по всем районам Республики практически не меняется со временем.

В ходе обобщения имеющихся официальных данных о составе природных вод Удмуртской Республики разработан многокомпонентный образец для контроля качества результатов измерений массовой концентрации ионов марганца в природных водах. Материал образца по своему составу приближен к средним значениям содержания макрокомпонентов в природных водах Удмуртской Республики и изготовлен в виде механической смеси неорганических солей, выпускаемых отечественной промышленностью, с квалификацией не ниже «Х.Ч.».

Перед смешиванием материала ОК проведена экспериментальная оценка содержания основного вещества в соответствии с требованиями ГОСТ 10398 [16]. Все соли измельчены с помощью мельницы IKA Tube Mill control, высушены до постоянной массы в сушильном шкафу SPT-200 с аттестованным температурным полем $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$. Навески солей отбирались на аналитических весах лабораторных ВЛ-210, обеспечивающих измерение массы с погрешностью $\pm 0,5$ мг в диапазоне от 0,01 до 50,00 г, откалиброванных с помощью гири 200g F_2 . Далее проведена расфасовка части материала образца: из приготовленного материала отобрано случайным образом 30 навесок массой $(1000,0 \pm 0,5)$ мг, каждая из которых помещена в кальку и запаяна в полиэтиленовый пакет.

Растворы образца-имитатора состава воды готовились непосредственно перед проведением измерений путем растворения навески в мерной колбе объемом 1,0 дм³.

Службы контроля качества вод предъявляют высокие требования к физико-химическим методам анализа, при этом основные из них касаются экспрессности, оперативности и минимума экономических затрат [17]. Широко распространены такие методы анализа, как вольтамперометрия (ВА), спектрофотометрия (СФ) и рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФА).

Вольтамперометрический метод

Вольтамперометрия позволяет вести прямое определение содержания многих элементов, в том числе металлов на уровне ПДК в питьевых, природных и сточных водах [18]. Многие методики, предусматривающие использование инверсионной вольтамперометрии, прошли процедуру аттестации и рекомендованы для использования при экологическом контроле.

Метод ВА эффективен при экспрессном определении как низких, так и высоких содержаний тяжелых металлов в природных и сточных водах. Полученные результаты идентификации и определения содержания металлов этим методом достаточно надежны [19].

Наряду с одновременно определяемыми металлами (Cu, Pb, Cd, Zn) последовательным анализом определяют Hg, Ni и Bi. Предел обнаружения при прямом анализе воды (объем пробы 20 см³) без концентрирования пробы составляет для кадмия и свинца 0,1 мкг/дм³ соответственно, меди – 0,5 мкг/дм³, висмута – 1 мкг/дм³, никеля – 10 мкг/дм³, ртути – 0,15 мкг/дм³. Время получения единичной вольтамперометрической кривой не превышает трех минут [20].

С помощью инверсионной вольтамперометрии (ИВА) возможно определять содержание металлов в водах на уровне ПДК даже при прямом вводе проб в анализатор [21].

Для исследования применяли анализатор типа ТА-4, измерения выполняли согласно аттестованной методике ПНД Ф 14.1:2.4.217 [22]. Метод ИВА позволяет находить содержание металлов путем их электрохимического накопления на рабочем электроде из исследуемых растворов и последующего растворения при определенном значении потенциала, характерного для данного элемента. Массовые концентрации в пробе определяют методом добавок аттестованных смесей. Так, в ходе определения марганец (II) восстанавливается на ртутном электроде с образованием амальгамы марганца:



В качестве фоновой среды используется тиосульфат натрия Na₂SO₃, поскольку ионы марганца способны окисляться выделяющимся на вспомогательном электроде кислородом. В случае использования углесталлового электрода важно соблюдать равновесие $Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn^0$. В присутствии кислорода равновесие нарушается, часть ионов марганца переходит в оксид марганца (IV) и происходит искажение результатов измерений. Добавление сульфита натрия препятствует этому процессу.

Рентгенофлуоресцентный метод (РФС)

Метод основан на получении характеристического спектра вторичного флуоресцентного излучения пробы, который возникает под действием более жесткого рентгеновского излучения. Спектральный состав вторичного излучения адекватно отражает элементный состав анализируемого образца, поскольку атомы химических элементов имеют свои характеристические линии, индивидуальные для данного элемента. Наличие в их спектре указывает на качественный состав пробы, а измерение интенсивности линий позволяет количественно оценить концентрацию вещества [23–26] без устранения химических помех, обусловленных вариациями состава проб (матричным эффектом). Измерения содержания растворенных форм марганца проводились в соответствии с аттестованной методикой ПНД Ф 14.1:2.4.130 с использованием аппарата рентгеновского для спектрального анализа Спектроскан МАКС-GV [25]. Метод, положенный в основу МИ, заключается в концентрировании содержащихся в воде металлов на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах и рентгено-флуоресцентном определении массы элементов в полученных фильтрах-концентратах, в том числе марганца.

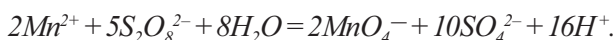
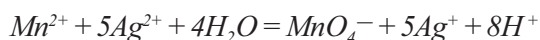
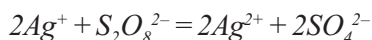
Наряду с описанными методами классические химические методы (титриметрия, гравиметрия, фотометрия) также имеют достаточно широкое применение в химико-аналитических лабораториях. Во-первых, они отличаются простотой и экономичностью: использование титриметрии с визуальным фиксированием конечной точки титрования или гравиметрического метода удобно потому, что не требует ни дорогостоящего оборудования и его предварительной калибровки, ни специальной подготовки аналитика. Во-вторых, классические методы достаточно точны для определения массовой концентрации макрокомпонентов. Многие инструментальные методы применяются вследствие их скорости или высокой чувствительности, но они нуждаются в классических методах калибровки. В-третьих, химические методы часто позволяют получить ценные данные посредством простой дополнительной операции.

Молекулярно-абсорбционный спектроскопический метод

Большинство методик измерения содержания марганца (II), основанных на применении данного метода, предусматривают окисление ионов Mn²⁺ до перманганат-ионов с последующим применением градуировочного графика: зависимости оптической плотности стандартных растворов от концентрации ионов марган-

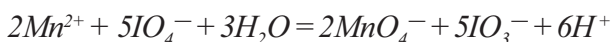
ца (II) [27, 28]. Рабочие стандартные растворы готовили соответствующим разбавлением ГСО 8054–94.

В качестве окислителя в азотнокислой среде, согласно аттестованным методикам [27, 28], применяется персульфат аммония. Измерения проводят в присутствии азотной кислоты, персульфата аммония и катализатора AgNO_3 с последующим измерением оптической плотности раствора при длине волны 540 нм. При определении содержания ионов марганца данным методом мешают хлорид-ионы, для устранения влияния которых рекомендуется использовать нитрат ртути (II).



Высокое значение редокс-потенциала $E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^0$ [29] обусловило широкое применение персульфат-ионов в количественном химическом анализе. Однако необходимость устранения мешающего влияния ряда компонентов (хлорид-ионов, ионов железа, органических веществ) приводит к увеличению продолжительности анализа и снижению точности результатов измерений.

Одним из окислителей, применение которого возможно без устранения влияния мешающих веществ, является периодат калия:



Проведено исследование модельных растворов, содержащих ионы марганца (II) в диапазоне концентраций от 0,1 до 5,0 мг/дм³, с различным содержанием

хлорид-ионов (от 10 до 400 мг/дм³), органических веществ от 0,05 до 0,90 мг/дм³ (щавелевой кислоты) и ионов железа (II),(III) с общей концентрацией от 0,05 до 1,0 мг/дм³. Найдено, что указанные ионы в исследуемых диапазонах не оказывают влияние на получаемые результаты.

Для определения содержания ионов марганца (II) использовали как аттестованную методику, так и методику с применением в качестве окислителя периодата натрия. Измерения оптической плотности выполняли на спектрофотометре ПромЭкоЛаб/ PromEcoLab ПЭ-5300В с диапазоном длин волн от 325 до 1000 нм ($\Delta=2,0$ нм) при измерении коэффициента пропускания Т (0–100) % с погрешностью $\pm 1,0$ %.

Результаты исследования

Испытания образца-имитатора состава воды природной осуществляли методами инверсионной вольтамперометрии, рентгенофлуоресцентного и молекулярно-абсорбционного анализа.

На первом этапе исследований в разработанном образце устанавливали содержание ряда макрокомпонентов по аттестованным методикам [30–33]. Массовую концентрацию хлорид-ионов определяли с помощью седиметрического метода с использованием в качестве титранта нитрата ртути (II) при pH=2,5 в присутствии смешанного индикатора. Содержание нитратов определяли фотометрическим методом с использованием салицилата натрия. Значения pH, щелочности и массовых концентраций карбонат- и гидрокарбонат-ионов определяли потенциометрическим методом.

Таблица 1. Метрологические характеристики образца для контроля по компонентам матрицы

Table 1. Metrological characteristics of the sample for control by matrix components

Массовая концентрация, мг/дм ³	АЗ		U(AЗ) P=0,95	Неопределенность от		
	эксп.	теор.*		способа аттестации	неоднородности	нестабильности
хлорид-ионы	285,9	263,9	9,2	0,88	4,36	0,023
нитрат-ионы	59,6	57,1	5,6	0,53	2,67	0,00021
гидрокарбонат-ионы	298,8	335,6	7,2	0,51	3,56	0,0034
карбонат-ионы	40,5	—	3,3	0,23	1,61	0,0017
pH, ед. pH	9,72	—	0,15	0,01	0,07	$4,9 \cdot 10^{-5}$
Значение щелочности, ммоль/дм ³						
свободная (A _p)	0,68	—	0,05	0,004	0,03	$2,6 \cdot 10^{-5}$
общая (A _T)	6,25	—	0,04	0,003	0,02	$4,3 \cdot 10^{-8}$

Установление аттестованных значений массовых концентраций ионов состава образца проводилось по расчетно-экспериментальной процедуре. В относительную расширенную неопределенность аттестованных значений вносят вклады, связанные с определением содержания основного вещества в продажных реактивах, неточностью измерений навесок солей, потерями при переносе материала ОК в раствор, измерений объема при приготовлении раствора, а также неоднородностью дисперсного материала образца.

В соответствии с проведенным статистическим экспериментом рассчитаны метрологические характеристики образца по содержанию ряда компонентов (табл. 1).

На втором этапе исследований установили метрологические характеристики образца по содержанию марганца с использованием описанных выше методов анализа. Полученные результаты на примере двух из примененных методов анализа представлены в табл. 2.

Основными критериями сравнения выбраны аттестованное значение содержания марганца, значение расширенной неопределенности, а также метрологические характеристики применяемых методов.

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась в соответствии с метрологическими рекомендациями [34, 35].

С учетом [34, 35] в значение суммарной расширенной неопределенности вносят вклад неопределенности от неоднородности, нестабильности образца, а также и способ характеристики.

Характеристику однородности ОК состава дисперсного материала оценивали способом, основанным на многократных измерениях содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах, отобранных случайным образом от всего материала ОК, с последующей обработкой результатов по схеме однофакторного дисперсионного анализа. Для оценивания однородности от всей массы материала ОК случайным образом отбирается N проб массой M_o каждая. Отбор проб проводили из приготовленного материала дисперсного образца. Масса каждой пробы M_o выбиралась исходя из условия достаточности для проведения в соответствии с применяемыми методиками измерений фиксированного числа измерений $J=4$.

Для определения числа отбираемых проб рассчитывали отношение Q

$$Q = \Delta_{\text{дон}} / S_{\text{ми}},$$

где $\Delta_{\text{дон}}$ – допускаемое значение погрешности аттестованного значения ОК; $S_{\text{ми}}$ – среднее квадратическое отклонение, характеризующее случайную погрешность измерений при оценивании однородности ОК.

Число отбираемых проб N при фиксированном числе многократных измерений $J=4$ находили по таблице, приведенной в [34, 35]. В нашем случае необходимо было проанализировать 25 проб, в каждой из которой выполнено по 4 кратных измерения содержания аттестуемого компонента. Результаты измерений обрабатывали в следующем порядке.

Таблица 2. Результаты определения массовой концентрации ионов марганца в образце контроле
Table 2. The results of determining the mass concentration of manganese ions in the control sample

№ пробы	Концентрация, установленная методом инверсионной вольтамперометрии, мг/дм ³					Концентрация, установленная молекулярно-абсорбционным спектроскопическим методом с персульфатом аммония, мг/дм ³				
	C_1	C_2	C_3	C_4	$C_{\text{ср}}$	C_1	C_2	C_3	C_4	$C_{\text{ср}}$
1	0,693	0,697	0,705	0,721	0,704	1,27	1,23	1,24	1,27	1,25
2	0,779	0,740	0,796	0,720	0,759	1,22	1,29	1,28	1,24	1,26
3	0,833	0,918	0,855	0,856	0,866	1,26	1,25	1,23	1,21	1,24
4	0,835	0,902	0,828	0,849	0,854	1,26	1,26	1,21	1,20	1,23
5	0,851	0,726	0,821	0,794	0,798	1,22	1,20	1,29	1,28	1,25
6	0,886	0,717	0,790	0,765	0,790	1,26	1,25	1,23	1,21	1,24
7	0,711	0,714	0,750	0,725	0,725	1,24	1,32	1,31	1,31	1,30
8	0,903	0,759	0,714	0,825	0,800	1,27	1,23	1,24	1,27	1,25
9	0,815	0,780	0,795	0,786	0,794	1,28	1,28	1,28	1,29	1,28

Продолжение табл. 2
Table 2 continuation

№ пробы	Концентрация, установленная методом инверсионной вольтамперометрии, мг/дм ³					Концентрация, установленная молекулярно-абсорбционным спектроскопическим методом с персульфатом аммония, мг/дм ³				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{ср}	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _{ср}
10	0,822	0,736	0,781	0,805	0,786	1,29	1,30	1,26	1,29	1,29
11	0,884	0,901	0,825	0,891	0,875	1,24	1,33	1,31	1,23	1,28
12	0,879	0,914	0,819	0,799	0,853	1,28	1,27	1,27	1,24	1,27
13	0,886	0,883	0,899	0,910	0,895	1,18	1,20	1,19	1,27	1,21
14	0,822	0,782	0,810	0,799	0,803	1,21	1,25	1,22	1,23	1,23
15	0,918	0,868	0,891	0,905	0,896	1,25	1,27	1,24	1,25	1,25
16	0,871	0,813	0,850	0,825	0,840	1,24	1,26	1,24	1,25	1,25
17	0,665	0,735	0,760	0,696	0,714	1,21	1,20	1,19	1,21	1,20
18	0,701	0,679	0,690	0,720	0,698	1,20	1,18	1,19	1,20	1,19
19	0,810	0,881	0,879	0,826	0,849	1,26	1,27	1,28	1,27	1,27
20	0,905	0,889	0,890	0,920	0,901	1,19	1,21	1,23	1,22	1,21
21	0,920	0,880	0,909	0,899	0,902	1,24	1,27	1,20	1,25	1,24
22	0,779	0,750	0,801	0,792	0,781	1,27	1,25	1,28	1,29	1,27
23	0,716	0,736	0,770	0,726	0,737	1,20	1,18	1,22	1,24	1,21
24	0,827	0,846	0,830	0,821	0,831	1,25	1,27	1,23	1,21	1,24
25	0,875	0,890	0,861	0,858	0,871	1,21	1,18	1,25	1,21	1,21

Вычисляли средние арифметические значения всех $N \cdot J$ результатов:

$$\bar{X} = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J X_{nj} / (N \cdot J),$$

где N – количество результатов; $J=4$ – число измерений.

Вычисляли также среднеарифметическое значение результатов для каждой пробы:

$$\bar{X}_n = \sum_{j=1}^J X_{nj} / J.$$

Вычисляли сумму квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы:

$$SS_e = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (X_{nj} - \bar{X}_n)^2$$

а также средних арифметических значений для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов:

$$SS_H = J \cdot \sum_{n=1}^N (X_n - \bar{X})^2.$$

Вычисляли средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы:

$$\overline{SS}_E = SS_E / [N \cdot (N - 1)]$$

и между пробами:

$$\overline{SS}_H = SS_H / (N - 1).$$

Характеристику однородности оценивали по формуле:

$$S_H = [(\overline{SS}_H - \overline{SS}_E) \cdot (M_o / M) / J]^{0.5},$$

Оценка материала образца на однородность по результатам исследования (т. е. проверка условия, что значение неопределенности от неоднородности меньше либо равно $1/3$ погрешности методики) показала, что ОК можно считать однородным вне зависимости от метода анализа, применяемого в ходе получения результатов измерений (табл. 4).

Однако для снижения значения расширенной неопределенности аттестованных значений компонентов образца-имитаторов за счет повышения однородности распределения навески соли марганца (II) необходимо дополнительно провести перемешивание дисперсного материала образца. Возможно, также совершенствовать матрицу образца для контроля за счет использования солей, характеризующихся большей устойчивостью при хранении (малой гигроскопичностью, неслеживаемостью).

По результатам проведенного метрологического эксперимента с применением методик измерений, основанных на различных методах, получены заметно отличающиеся аттестованные значения содержания марганца в образце-имитаторе состава воды природной (от 0,80 до 1,24 мг/дм³). Это доказывает, что при применении для целей внутрилабораторного контроля образцов-имитаторов важным остается вопрос применения в ИЛ метода анализа, которым получены аттестованные значения показателей качества состава.

Обсуждение результатов

При сравнении установленных различными методами аттестованных значений содержания марганца следует отметить, что наиболее близким к рассчитанному по процедуре приготовления АЗ является значение, полученное спектрофотометрическим методом с применением в качестве окислителя периодата калия. Эта методика не является в настоящий момент аттестованной, но проведенные исследования показывают

перспективность разработки и аттестации методики измерений, основанной на молекулярно-абсорбционном спектрофотометрическом методе в присутствии периодата. Применение указанного реагента в качестве окислителя ионов Mn (II) в ходе анализа вод различного типа имеет ряд преимуществ по сравнению с персульфатом натрия [26]:

- растворы имеют устойчивую окраску во времени;
- отсутствует достаточно трудоемкая и требующая особых мер предосторожности процедура прободготовки (кипячение пробы с концентрированными кислотами);
- не требуется устранения мешающего влияния хлорид-ионов, органических веществ и ионов железа.

Установлено, что методом ИВА лаборатория получает заниженные результаты определения величины АЗ содержания марганца (II) в ОК, а спектрофотометрическим методом – завышенные. Из результатов, полученных по использованным методикам, наиболее близко к аттестованному по процедуре приготовления значение, установленное с помощью анализа проб образца рентгенофлуоресцентным методом.

Согласно требованию к образцам для контроля, необходимо, чтобы $U \leq 1/3 U_{\text{МИ}}$, в противном случае применение ОК возможно при расчете норматива контроля с учетом расширенной неопределенности АЗ с помощью принципа суперпозиции, что осложняет процедуру внутрилабораторного контроля [37].

По представленным результатам можно обозначить границы применимости ОК в зависимости от метода анализа, примененного для установления аттестованного значения и его расширенной неопределенности (рис. 1).

С исключением случая осложнения процедур внутрилабораторного контроля и внедрения методик измерений в работу лаборатории при использовании ОК (возможное применение принципа суперпозиции)

Таблица 4. Оценивание однородности материала образца для контроля
Table 4. Evaluation of the uniformity of the sample material for control

Нормативный документ на методику измерений (НД на МИ)	u_h	ДМИ		Оценка	
		НД на МИ	мг/дм ³		
ПНД Ф 14.1:2:4.217	0,06	25 %	0,20	0,18 < 0,20	Удовл.
ПНД Ф 14.1:2.61	0,03	20 %	0,25	0,09 < 0,25	
Неаттестованная МИ	0,08	–	0,51	0,24 < 0,51	
ПНД Ф 14.1:2:4.130	0,05	$0,0025 + 0,249 \cdot C_{\text{сп}}$	0,28	0,15 < 0,28	

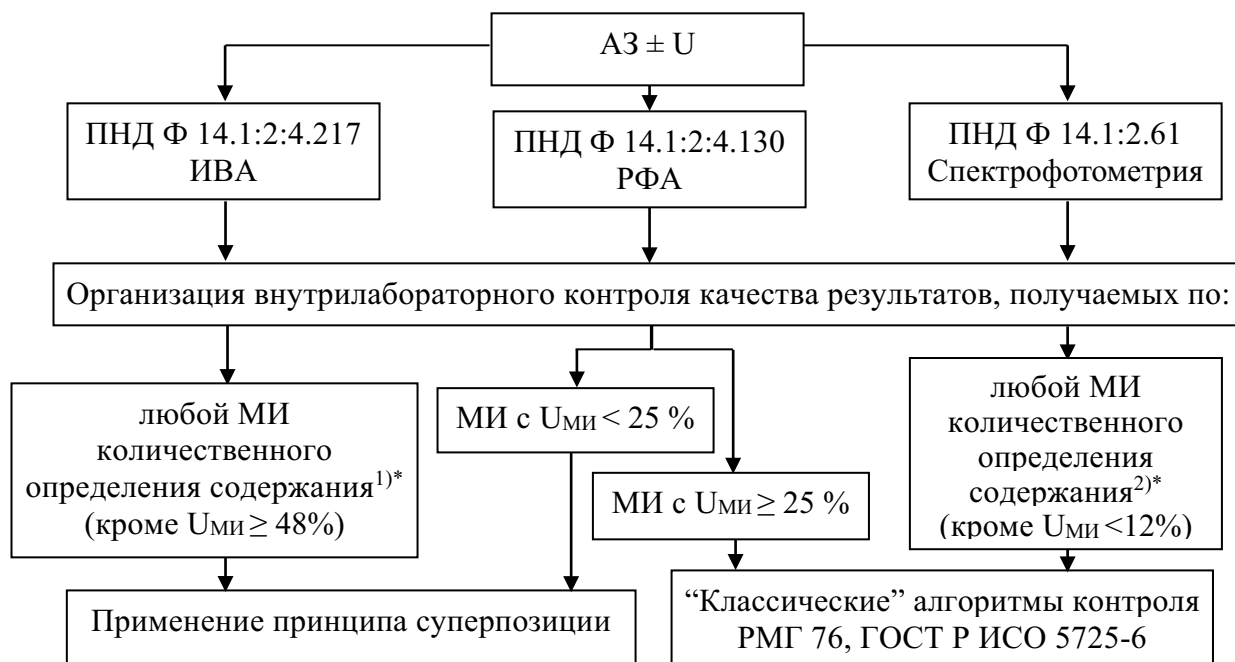


Рис. 1. Схема применимости ОК в зависимости от метода анализа, примененного для установления A_3

* МИ, удовлетворяющие требованиям, в реестре практически не встречаются, поскольку в этом случае 1) результат носит качественный характер; 2) положенные в их основу косвенные методы химического анализа с учетом дополнительных процедур пробоподготовки и построения градуировочных зависимостей, редко характеризуются меньшими значениями неопределенности

Fig. 1. The scheme of control sample applicability depending on the analysis method used to establish the certified value

* The measurement procedures that meet the requirements are practically not included in the register because in that case 1) the result has a qualitative nature; 2) the underlying indirect methods of chemical analysis with additional procedures of sample preparation and building of calibration dependencies taken into account are seldom characterized by a small values of uncertainty

проанализирован риск получения несоответствующих действительности выводов и значений показателей качества при реализации методики в лаборатории.

При использовании химико-аналитической лабораторией методики, основанной на молекулярно-абсорбционном спектроскопическом методе (ПНД Ф 14.1:2.61) без «осложнения» контрольных процедур возможен расчет только по A_3 и его неопределенности, установленными указанным методом. В этом случае противоречий не выявлено.

В случае реализации в ИЛ методики ПНД Ф 14.1:2:4.130 (РФА) можно в расчетах результатов контрольных процедур применять значения, полученные спектрофотометрическим методом и методом РФА.

Однако при построении карт Шухарта для контроля точности или установлении качества результата контрольной процедуры при применении ОК с A_3 , установленным спектрофотометрическим методом, получили следующее (рис. 2):

Из рис. 2 следует, что при внедрении методики ПНД Ф 14.1:2:4.130 [9] в работу лаборатории 95 % результатов

должны находиться в диапазоне от 0,82 до 1,38 мг/дм³ ($A \pm 0,28$) – фигура I. Если полученные результаты контроля сравнивать с A_3 , установленным с применением спектрофотометрического метода (фигура II), то существует вероятность признать удовлетворительный результат неудовлетворительным – 0,054 или сомнительным – 0,232. Таким образом, вероятность приписать удовлетворительному результату «ошибочный» характер – 0,286.

Если лаборатория для установления содержания марганца в водах применяет ИВА [20], то без «осложнения» контрольных процедур возможен расчет по A_3 и его неопределенности, определенными спектрофотометрическим методом и методом РФА (рис. 3).

При внедрении методики инверсионной вольтамперометрии ПНД Ф 14.1:2:4.217 в работу лаборатории 95 % результатов должны находиться в диапазоне от 0,61 до 1,01 мг/дм³ ($C \pm 0,20$) – фигура I рис. 3. Если полученные результаты контроля сравнивать с A_3 , установленным с помощью метода РФА (фигура II рис. 2), то существует вероятность признать удовлет-

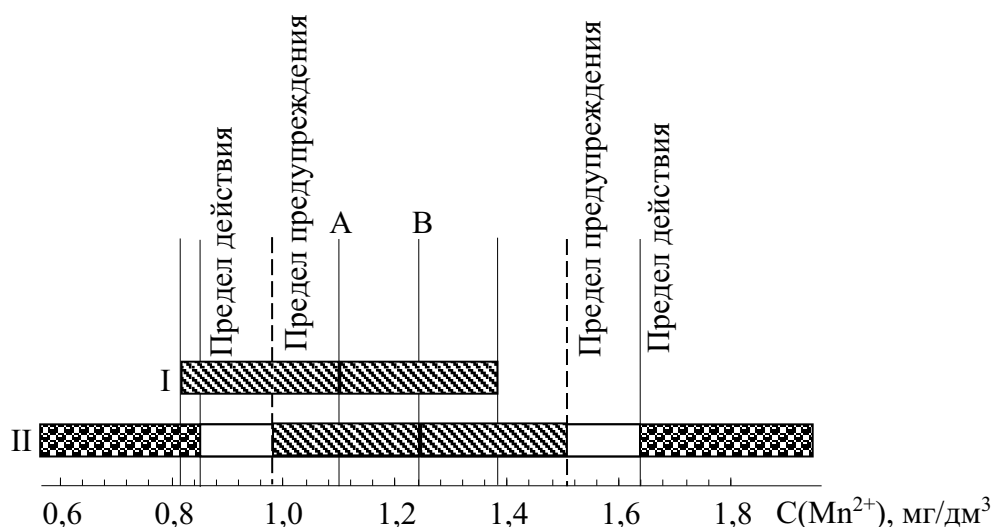


Рис. 2. Сравнительный анализ результатов контроля при различии метода установления АЗ и его погрешности и метода анализа

Результат: – удовлетворительный, – сомнительный, – неудовлетворительный
 А – АЗ, установленное с помощью метода РФА
 В – АЗ, установленное с применением спектрофотометрического метода

Fig. 2. The comparative analysis of the control results at distinction of method of certified value and its error establishing and method of analysis Result: – satisfactory, – doubtful, – unsatisfactory A – certified value established by the XRF method B – certified value established by the spectrophotometry method

удовлетворительный результат неудовлетворительным – 0,35, сомнительным – 0,30. В итоге вероятность приписать удовлетворительному результату «ошибочный» характер составляет 0,65. В случае использования для рас-

четов контрольных процедур и нормативов контроля значений, установленных молекулярно-абсорбционным спектроскопическим методом (фигура III рис. 3), вероятность получить объективные результаты равна 0,075.

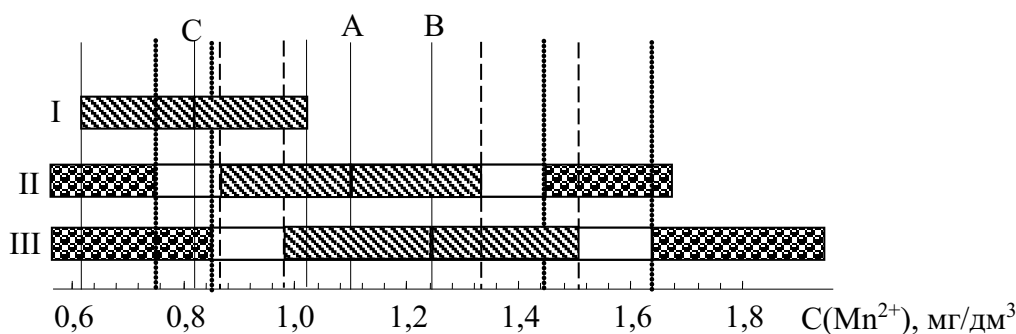


Рис. 3. Сравнительный анализ результатов контроля при различии метода установления АЗ и его погрешности и метода анализа

Результат: – удовлетворительный, – сомнительный, – неудовлетворительный АЗ, установленное: А – с помощью МИ РФА, В – с применением спектрофотометрии, С – методом ИВА
 --- – предел предупреждения; – предел действия

Fig. 3. The comparative analysis of the control results at distinction of method of certified value and its error establishing and method of analysis

Result: – satisfactory, – doubtful, – unsatisfactory certified value A – established by the XRF method, B – c established by the spectrophotometry method, C – by the inverse voltammetric method
 --- – alert limit – action limit

Анализ приведенных данных показал, что в ходе реализации процедур внутрилабораторного контроля необходимо обращать внимание на метод, который применялся для установления метрологических характеристик образца для контроля. Отсутствие указанной информации в технической документации на ОК может привести к неверной трактовке полученных результатов контрольных процедур, что подтверждает важность исследований коммутативности ОК [11].

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы «Разработка и метрологическая аттестация стандартных образцов состава воды питьевой, природной и почв» (№ госрегистрации 01200257924).

Авторы выражают благодарность сотрудникам Центральной экологической лаборатории химического анализа (ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный

университет») за проведение экспериментальных исследований, получение массива статистических данных.

Вклад соавторов

Трубачева Л. В.: концепция и инициация исследования, критический анализ текста, анализ литературных данных на иностранных языках.

Лоханина С. Ю.: курирование экспериментальных исследований, проверка правильности расчета результатов, анализ литературных данных, подготовка первоначального варианта текста статьи, компьютерная работа с текстом, написание текста, доработка текста.

Белова Т. И.: получение экспериментальных данных, сбор литературных данных, в том числе на иностранных языках.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ ISO/IES17025–2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2019. 32 с.
- Медведских М. Ю., Барановская В. Б. Проверка квалификации и другие виды межлабораторных сличений // Стандартные образцы. 2017. № 3–4. С. 41–44.
- Горяева Л. И., Лебедева Е. Л. Разработка стандартного образца минерального состава воды природной, предназначенного для контроля точности измерений мутности // Стандартные образцы. 2017. № 1. С. 27–35. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-1-27-36
- Kipphardt H., Matschat R., Vogl J., Gusarova T., Czerwensky M., Heinrich H. J., Hioki A., Konopelko L. A., Methven B., Miura T. et al. Purity determination as needed for the realization of primary standards for elemental determination – status of international comparability. Accred Qual Assur. 2010;15(1):29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>
- ISO Guide 35:2017 Reference materials—guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
- ISO Guide 34–2009 General requirements for competence of reference material producers.
- Стандартные образцы в обеспечении прослеживаемости результатов измерений показателей качества и безопасности воды / А. Н. Атанов [и др.] // Контроль качества продукции. 2017. № 4. С. 39–46.
- Исаев М. А., Головкин И. Г., Юрк С. А. Родниковые и артезианские воды Ижевска. Ижевск: Издательский дом «Секреты красоты и здоровья», 2004. 109 с.
- Brown R. J. C., Milton M. J. T. Development in accurate and traceable chemical measurements // Chemical Society Reviews. 2008. № 36, pp. 904–913.
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Роль и перспективы развития стандартных образцов химического состава природных и техногенных сред в геоанализе // Стандартные образцы. 2016. № 2, С. 16–35. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-2-16-35
- Осинцева Е. В. Об оценивании коммутативности стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов // Стандартные образцы. 2016. № 3. С. 61–68. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-3-61-68.
- Домбровская М. А., Лисенко Д. Г., Кубрина Е. Д. Создание методик определения содержания основных компонентов в реактивах, используемых для синтеза стандартных образцов // Стандартные образцы. 2017. № 2. С. 27–36. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-2-27-36.
- Войда А., Матвеев А., Ежак Б. Десять барьеров на пути стандартных образцов // Контроль качества продукции. 2018. № 6. С. 44–48.
- Войда А., Матвеев А., Ежак Б. Проблемы дистрибуции стандартных образцов химического состава веществ и материалов // Контроль качества продукции. 2017. № 11. С. 5–8.
- О состоянии санитарно-эпидемиологического благополучия населения в Удмуртской Республике в 2018 году: Государственный доклад – Управление Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Удмуртской Республике, 2019. 180 с.
- ГОСТ 10398–76 Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. М.: Стандартинформ, 2002. 15 с.
- Кристиан Г. Аналитическая химия: в 2 томах / пер. с англ Г. Кристиан. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.

18. Аналитическая химия. Проблемы и подходы: в 2 т / пер.с англ./ под ред. Р. Кельнера [и др.]. М.: Мир; ООО «Издательство АСТ», 2004.
19. Ноллет Лео М. Л., Де Геллер Лин С. П. Анализ воды. Справочник /пер. с англ. / под ред. И. В. Васильевой, Е. Л. Пролетарской. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. 920 с.
20. Ходаковская И. В., Попкова Г. Н., Базьянова В. В. Сравнение методов аттестации микропримесей олова, сурьмы и свинца в стандартных образцах сталей // Стандартные образцы. 2016. № 3. С. 32–36. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-3-32-37.
21. Аналитическая химия. Методы идентификации и определения веществ / Под ред. Л. Н. Москвина. СПб.: Издательство «Лань», 2019. 587 с.
22. ПНД Ф 14.1:2.4.217–06 Методика выполнения измерений массовых концентраций сурьмы, висмута и марганца в питьевых, природных, минеральных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе типа ТА. Томск, 2006. 21 с.
23. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
24. Комиссаренко А. А., Андреев С. Б. Рентгенофлуоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам. С.-Петербург: ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров», 2008. 36 с.
25. ПНД Ф 14.1:2.4.130–98 (ФР.1.31.2011.09284) Методика выполнения измерений массовой концентрации ванадия, висмута, железа, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка в питьевых, природных и сточных водах рентгенофлуоресцентным методом после концентрирования на целлюлозных ДЭТАТА-фильтрах. С.-Петербург: ООО «НПО «СПЕКТРОН», 2009. 17 с.
26. ГОСТ 31870–2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.– М.: Стандартинформ, 2013. 18 с.
27. ПНД Ф 14.1:2.61–96 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в природных и сточных водах фотометрическим методом с персульфатом аммония. М.ФБУ «ФЦАО», 2013. 16 с.
28. ГОСТ 4974–2014 Вода питьевая. Определение содержания марганца фотометрическими методами.– М.: Стандартинформ, 2015. 15 с.
29. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник / Под ред. А. А. Потехина и А. И. Ефимова. Л.: Химия, 1991. 432 с.
30. ПНД Ф 14.1:2.4.111–97 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации хлорид-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах меркуриметрическим методом. М.: Госстандарт России, 2011. 20 с.
31. ПНД Ф 14.1:2.4.4–95 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации нитрат-ионов в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с салициловой кислотой. М.: Госстандарт России, 2011. 13 с.
32. ПНД Ф 14.1:2.3:4.121–97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. М.: Госстандарт России, 2018. 16 с.
33. ГОСТ 31957–2012 Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов. М.: Стандартинформ, 2013. 25 с.
34. Р 50.2.058-2007 ГСИ Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2008. 28 с.
35. ГОСТ 8.531-2002 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Стандартинформ, 2008. 12 с.
36. Осинцева Е. В. ГОСТ 8.315 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения»: основные принципы пересмотра // Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 15–24.
37. Терещенко А. Г. Внутрिलाбораторный контроль качества результатов химического анализа. Томск: STT, 2017. 266 с.

REFERENCE

1. GOST ISO/IEC17025–2019 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Moscow, Standartinform, 2019, 32 p. (In Russ.).
2. Medvedevskikh M. Y., Baranovskaja V. B. Proficiency testing and other interlaboratory comparisons. EURACHEM leaflet. Reference materials. 2017;13(3–4):41–44. (In Russ.).
3. Gorjaeva L. I., Lebedeva E. L. Development of certified reference material of mineral composition of natural water designed to control of turbidity measurement accuracy. Reference materials. 2017;13(1):27–36. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-1-27-36
4. Kipphardt H., Matschat R., Vogl J., Gusarova T., Czerwensky M., Heinrich H. J., Hioki A., Konopelko L. A., Methven B., Miura T. et al. Purity determination as needed for the realization of primary standards for elemental determination—status of international comparability. Accred Qual Assur. 2010;15(1):29–37. DOI: 10.1007/s00769-009-0557-0
5. SO Guide 35:2017 Reference materials—guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
6. ISO Guide 34–2009 General requirements for competence of reference material producers.
7. Atanov A. N., Boldina O. V., Gagarin S. V., Propisnova V. A., Sidorov L. S. Standartnye obraztsy v obespechenii proslezhivaemosti rezul'tatov izmerenii pokazatelei kachestva i bezopasnosti vody [Reference materials in providing traceability of measurement results quality indicators and water safety]. Kontrol' kachestva produktsii. 2017;(4):39–46. (In Russ.).

33. GOST 31957–2012 Water. Methods for determination of alkalinity and mass concentration of carbonates and hydrocarbonates. Moscow, Standardinform, 2013. 25 p. (In Russ.).
34. R50.2.058-2007 GSI Assessment of uncertainties of certified values of standard samples. Moscow, Standardinform, 2008. 28 p. (In Russ.).
35. GOST 8.531-2002 State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment. Moscow, Standardinform, 2002. 12 p. (In Russ.).
36. Osintseva E. V. GOST 8.315 «GSI. Reference materials of composition and properties of substances and materials. Basic concepts»: basic principles of revision. Reference materials. 2016;(4):15–24. (In Russ.).
37. Tereshchenko A. G. Vnutrilaboratornyi kontrol' kachestva rezul'tatov khimicheskogo analiza [Intra-Laboratory quality control of chemical analysis results]. Tomsk, STT, 2017. 266 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Трубачева Лариса Викторовна – канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой фундаментальной и прикладной химии ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет». Российская Федерация, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
e-mail: trub12@mail.ru

Лоханина Светлана Юрьевна – канд. техн. наук, доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет». Российская Федерация, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
e-mail: swetlei@mail.ru

Белова Татьяна Ивановна – инженер Центральной экологической лаборатории химического анализа кафедры фундаментальной и прикладной химии ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет». Российская Федерация, 426034, г. Ижевск, ул. Университетская, 1
e-mail: tatyana.belova.96–96@yandex.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Larisa. V. Trubacheva – PhD (Chemical), associate professor, head of the department of fundamental and applied chemistry, Udmurt State University.
1 Universitetskaya str.,
Izhevsk, 426034,
Russian Federation
e-mail: trub12@mail.ru

Svetlana Yu. Lohanina – PhD (Engineering), associate professor, head of the department of fundamental and applied chemistry, Udmurt State University.
1 Universitetskaya str.,
Izhevsk, 426034,
Russian Federation
e-mail: swetlei@mail.ru

Tat'iana I. Belova – engineer central ecological laboratory of chemical analysis, department of fundamental and applied chemistry Udmurt State University.
1 Universitetskaya str.,
Izhevsk, 426034,
Russian Federation
e-mail: tatyana.belova.96–96@yandex.ru