

РЕШЕННЫЕ И НЕРЕШЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2019 г. Ю. А. Карпов^а, М. Н. Филиппов^а, В. Б. Барановская^а, *

^аИнститут общей и неорганической химии Российской академии наук
119991 Россия, Москва, Ленинский просп., 31

*e-mail: baranovskaya@list.ru

Поступила в редакцию 17.12.2018 г.

После доработки 19.03.2019 г.

Принята к публикации 19.03.2019 г.

Рассмотрено состояние метрологического обеспечения химического анализа. Отмечена специфика этой области метрологии – отсутствие первичного материального эталона основной физической величины – моля и зависимость результатов измерений от химического состава пробы. Отмечены успехи в развитии метрологии химического анализа. Основное внимание уделено нерешенным проблемам или решенным неполностью. Это – метрология пробоотбора, контроль правильности анализа, обеспечение метрологической прослеживаемости, номенклатура существующих стандартных образцов состава, оценка бюджета неопределенности. Особый акцент сделан на метрологии относительно новых видов химического анализа – анализа поверхности, локального анализа и анализа нанообъектов. Отмечен приоритет совершенствования метрологии методов электронно-зондового анализа, оже-электронной спектроскопии, электронной спектроскопии для химического анализа, масс-спектрометрии вторичных ионов. Сделан вывод о необходимости интенсификации исследований в направлении кардинального уменьшения нерешенных задач.

Ключевые слова: метрология химического анализа, проблемы метрологии, метрология пробоотбора, контроль правильности анализа, обеспечение метрологической прослеживаемости, стандартные образцы состава, оценка бюджета неопределенности, метрология методов электронно-зондового анализа, метрология оже-электронной спектроскопии, метрология электронной спектроскопии для химического анализа, метрология масс-спектрометрии вторичных ионов.

DOI: 10.1134/S0044450219090056

Многовековой путь химического анализа неразрывно связан с проблемой достоверности его результатов. Сначала это были проблемы определения массы и объема в весовом и объемном анализе, которые решались с помощью создания специальных весов и мерной посуды. Но с конца 19-го в. по мере резкого расширения номенклатуры химических веществ и материалов, объемов их производства потребность в аналитических методах, их разнообразии, возможностях и достоверности получаемых результатов кардинально увеличились. Начался массовый выпуск образцов сравнения с аттестованным содержанием искомым компонентов, с помощью которых решалась задача правильности анализа. Однако чтобы обеспечить достоверность аналитического контроля веществ и материалов, необходимо было разработать общий подход к оценке качества анализа и его пригодности для решения конкретных практических задач.

В 1960 г. вышла получившая широкую известность монография В.В. Налимова “Применение

математической статистики при анализе вещества” [1]. В этой книге было наглядно показано, что по своей сути результаты химического анализа не являются абсолютно точными, а находятся в некотором интервале неопределенности, который может быть охарактеризован методами математической статистики. Эта книга, написанная математически строго и в то же время доступно для химика-аналитика, оказалась востребованной в аналитических лабораториях и быстро стала библиографической редкостью. В 1969 г. вышла еще одна книга – К. Дёрфеля “Статистика в аналитической химии” [2] под редакцией В.В. Налимова.

В этих книгах специалисты в области метрологии и аналитической химии увидели возможность включить в процедуру химического анализа специальный метрологический раздел с использованием методов математической статистики. Однако при этом и метрологам, и аналитикам пришлось столкнуться со спецификой количественного химического анализа как вида измерений. В отличие

от большинства видов метрологических исследований, аналитический сигнал зависит не только от определяемой концентрации, но и от общего состава пробы, компоненты которой влияют, иногда кардинально, на результат анализа. Поэтому в отличие от измерения массы, длины, силы тока и других физических величин, где результат зависит только от метрологических возможностей прибора, аналитику необходимо разработать специальную методику анализа, позволяющую минимизировать влияние разных компонентов пробы на величину аналитического сигнала и, следовательно, на результат анализа.

Другое кардинальное отличие аналитических измерений – отбор и формирование пробы для химического анализа. Проба должна быть представительной, т.е. отражать состав партии вещества или материала, масса которой во много раз превышает массу пробы и при этом может быть неоднородной. Более того, отбор пробы, как правило, не входит в функции аналитической лаборатории, а проводится или непосредственно в процессе производства, или специальными службами – подразделениями технического контроля. Таким образом, один из главных видов химического анализа – аналитический контроль – базируется на триаде “производство (технология) – пробоотбор – анализ”. И хотя результат аналитического контроля выдает аналитическая лаборатория, он включает погрешность (неопределенность) процедуры пробоотбора, которая может существенно превышать таковую для собственно химического анализа. Учитывая, что сама аналитическая лаборатория пробоотбор не проводит, перед проведением анализа она должна получить информацию о том, каким образом представленный образец был получен и каким образом установлена его представительность. Проблему метрологии пробоотбора чаще всего относят к числу нерешенных.

Отмеченные особенности и проблемы химического анализа (наряду с другими особенностями, которые будут рассмотрены далее) стали предпосылками для появления новых метрологических подходов к химическому анализу, которые породили как бы специальные научные направления – хеометрию [3–7], “аналитическая служба как система” [8], контроль качества химического анализа [9], “метрология для химиков” [10].

При этом возникли разночтения в терминологии, которые привнесли представители различных специальностей, вовлеченных в проблемы метрологии химического анализа – метрологи, специалисты по качеству, по математической статистике и др. Нередко эти специалисты старались не просто использовать привычные для них термины и понятия (что, в принципе, логично), но и заменить своими терминами давно сложив-

шуюся и оправданную временем терминологию аналитиков.

Отметим два традиционно аналитических термина, которые пытаются вытеснить метрологи: анализ и определение. Анализ – это установление состава вещества или материала, а определение – нахождение содержания отдельных компонентов (аналитов) исследуемого образца. Дело в том, что, в отличие от обычных измерений, анализ и определение – процессы многоэтапные, они включают этапы, не относящиеся к измерениям, – пробоотбор, пробоподготовку, разделение, концентрирование, идентификацию и непосредственно измерение аналитического сигнала, количественную стадию химического анализа. Поэтому в аналитической практике приняты упомянутые термины “анализ и определение”, которые включают в качестве одного из этапов собственно измерительный процесс. Следовательно, попытки метрологов заменить термин “анализ” термином “измерение химического состава” являются некорректными. В качестве компромисса между терминологией метрологов и аналитиков в ряде случаев допускается использованием термина “аналитические измерения” (обычно в тех случаях, когда предполагается, что главной задачей исследования является изучение метрологических особенностей и характеристик данного вида анализа).

Главная особенность химического анализа как вида измерений – необходимость с учетом его перечисленных особенностей для получения результата иметь методики анализа для любых конкретных видов веществ и материалов со специальным метрологическим разделом. Без методики анализа даже самые современные приборы можно уподобить компьютеру без программного обеспечения – получить достоверные результаты количественного химического анализа в этом случае просто невозможно.

За последние десятилетия выполнены масштабные фундаментальные исследования в области метрологии химического анализа, решены многие проблемы. Но значительная часть метрологических задач остается нерешенной. Именно на них сфокусировано внимание в данной публикации.

Часто бытует мнение, что метрологические аспекты химического анализа всесторонне исследованы и нужно просто использовать разработанный формализм в расчетах и повседневной практике. Но это верно лишь отчасти. Разработаны лишь общие подходы к метрологии анализа, узаконены – терминология, требования к методикам и другие нормативные характеристики. Однако пути обеспечения достоверности, учет индивидуальных особенностей каждого объекта анализа, исследование бюджета неопределенно-

сти результата анализа и ряд других положений до сих пор часто входят в число нерешенных задач.

Проведению любого анализа предшествует постановка задачи — что представляет собой объект анализа, какие компоненты нужно определить, каковы требования к интервалу определяемых содержаний и точности анализа и т.п. Если речь идет об анализе неизвестного вещества, то предварительно проводится качественный анализ и на его основании принимается решение о тактике исследования. Таким образом, хотя предварительная информация и не является частью процедуры химического анализа, от нее в значительной мере зависят выбор методики (или нескольких методик) и ожидаемые точностные показатели. В случае анализа стандартной продукции показатели качества находят в нормативной документации (стандарт или технические условия). При анализе нестандартных веществ и материалов работа выполняется с учетом требований заказчика и, как правило, требует специального научного исследования той или иной сложности.

Таким образом, уже на предварительной стадии анализа — постановки задачи и выбора методики исследования — имеются как решенные метрологические вопросы (если анализ проводится по аттестованной или стандартизированной методике), так и нерешенные, связанные с составом пробы, корректировкой методики и ее метрологического раздела.

Другим этапом анализа, связанным с решенными и нерешенными метрологическими проблемами, является пробоотбор, который является крайне важной, но наименее изученной процедурой многоэтапного процесса аналитического контроля. Причин нерешенных задач в пробоотборе несколько. Отметим сразу, что мы будем рассматривать в этом ракурсе только твердые вещества, наиболее сложные для пробоотбора по сравнению с жидкостями и газами.

Прежде всего, пробоотбор — это совсем другая технология, в отличие от химического анализа. Это производственный процесс, включающий измельчение больших массивов материала, отбор точечных проб, их превращение в объединенную пробу, которая должна быть представительной частью исследуемой партии вещества (или материала). Как правило, пробоотбор выполняет специальная производственная структура (не цех и не лаборатория), обычно называемая “отделом технического контроля” (ОТК). И если цех и лаборатория работают по официальным нормативным документам (технологическим регламентам, стандартам, техническим условиям, методикам), то ОТК использует внутренние инструкции предприятия без метрологического сопровождения. Погрешности пробоотбора могут существенно превышать таковые для химического

анализа, поэтому одновременно с техническим заданием на анализ в аналитическую лабораторию вместе с пробой должна быть передана информация о процедуре отбора данной пробы. Следует отметить, что прямого метода метрологической оценки пробоотбора не существует. Поэтому обычно погрешность пробоотбора рассчитывают как разность между суммарной погрешностью анализа данной пробы и методической погрешностью анализа однородного образца по формуле:

$$S_{\text{п.о.}}^2 = S_{\Sigma}^2 - S_{\text{ан}}^2, \quad (1)$$

где $S_{\text{п.о.}}^2$ — неопределенность результата анализа, обусловленная стадией пробоотбора; S_{Σ}^2 — суммарная неопределенность результата анализа; $S_{\text{ан}}^2$ — неопределенность результата анализа, обусловленная стадией анализа.

С точки зрения методологии эту задачу можно считать решенной. Однако реализация ее на практике требует специальных методических исследований корректного определения суммарной погрешности — методика отбора точечных проб, установление их количества, формирование объединенной пробы и другие процедуры требуют оформлять пробоотбор в виде отдельной методики с оценкой метрологических характеристик получаемых результатов. К сожалению, в большинстве случаев такие исследования не проводятся, что позволяет считать проблему метрологии пробоотбора решенной только в части теоретического формализма, но для большинства объектов анализа проблема метрологии пробоотбора остается нерешенной.

Теперь после обсуждения метрологических особенностей предварительных этапов, предшествующих анализу, — постановки задачи и пробоотбора, перейдем к главному нормативному документу аналитика — методике анализа, которая содержит специальный метрологический раздел.

Методика анализа — это документированная совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов анализа с установленными характеристиками погрешности (неопределенности) [11].

Наиболее важной и сложной составляющей разработки методики анализа является оценка ее метрологических характеристик, требующая специальных экспериментальных и теоретических исследований, а также учета индивидуальных особенностей объекта анализа. Именно этот раздел методики рассмотрим с точки зрения решенности и нерешенности сформулированных в нем задач.

Среди метрологических характеристик выделим прежде всего те, которые обусловлены случайными погрешностями и описываются форма-

лизмом математической статистики. Это прецизионность (повторяемость и воспроизводимость), промежуточная прецизионность [12]. Можно считать проблемы их оценки в основном решенными. И в монографической учебной литературе, и в нормативных документах [13] правила их оценки изложены достаточно полно и детально.

Более сложной является оценка правильности, которая отражает степень близости результата анализа к принятому опорному значению. Здесь, прежде всего, возникает проблема, что принять за опорное значение и какова его точность.

Основным способом оценки правильности является сравнение с аттестованным значением содержания элемента в стандартном образце, с составом синтетической пробы. Если такие образцы имеются, то показателем правильности является значение систематической погрешности, называемое смещением. Но для многих методов анализа требуются так называемые “адекватные стандартные образцы”, имеющие состав, очень близкий к составу анализируемой пробы. Такие стандартные образцы часто отсутствуют, а приготовление адекватных синтетических смесей тоже не всегда возможно. Возникает нерешенная метрологическая проблема – необходимость резко увеличить номенклатуру стандартных образцов. Это потребует научных, организационных и хозяйственных решений, но важность этой проблемы того стоит.

Другой способ контроля правильности – метод введено–найдено, в котором в контрольную пробу вводится известное количество определяемого компонента, которое должно быть подтверждено анализом. Реализация этого способа обычно не встречает принципиальных трудностей за исключением возникающего у некоторых разработчиков методики желания этого не делать. Но это уже проблема не метрологическая.

И, наконец, третий способ контроля правильности – сравнение полученных результатов анализа с данными других методов и лабораторий (межметодные и межлабораторные сличения). Основная трудность реализации этого способа – иметь достаточное количество компетентных лабораторий и располагать хотя бы одним методом, обеспечивающим заведомо достоверные результаты.

Есть еще ряд способов контроля правильности, но они менее универсальны и могут применяться как дополнительные к перечисленным выше. Одним из таких способов является комбинирование нескольких методов анализа для исследования одной пробы. При этом, с одной стороны, расширяется перечень определяемых компонентов (у каждого метода он свой), а с другой стороны, возникает возможность межметодного

контроля правильности определения тех компонентов, которые определяются несколькими применяемыми методами анализа [14].

Следующие метрологические характеристики касаются определения малых и сверхмалых содержаний, находящихся на пределе возможностей применяемых методов анализа. Первой из таких характеристик является предел обнаружения – минимальное содержание искомого компонента, которое можно обнаружить исследуемым методом, т.е. отличить полезный сигнал от фона (помехи). В соответствии с рекомендациями ИЮПАК [15] для оценки предела обнаружения проводят холостой (контрольный) опыт, который характеризует величину и колебания фона. Затем находят величину и стандартное отклонение величины фона (ее называют поправкой холостого опыта). Далее предел обнаружения $c_{об}$ вычисляют по формуле

$$c_{об} = k s_{x.o.}, \quad (2)$$

где $c_{об}$ – предел обнаружения; $s_{x.o.}$ – стандартное отклонение поправки холостого опыта; k – константа, отражающая заданную доверительную вероятность. Константу k , называемую критерием Кайзера [15], обычно принимают равной 3, что означает, что в 99 случаях из 100 измеренный аналитический сигнал действительно соответствует искомому элементу в пробе, а не является ложным представителем фона.

Количественной характеристикой методов определения следов элементов является предел определения $c_{оп}$ (нижняя граница определяемых содержаний); $c_{оп}$ находят по той же формуле, что и $c_{об}$, но вместо холостого опыта проводят многократный анализ пробы высокочистого вещества или аналога анализируемого с минимальным содержанием определяемого компонента. Такой подход приближает величину фона к таковой при анализе, $c_{оп}$ рассчитывают по формуле, аналогичной формуле для $c_{об}$.

Казалось бы, эту метрологическую задачу можно считать решенной. Но это не совсем так, поскольку фоновый сигнал холостого опыта при оценке $c_{об}$ не всегда равен таковому при анализе реальной пробы, а чистота вещества или аналога пробы при оценке $c_{оп}$ может быть недостаточной для учета реального фона. Эти обстоятельства необходимо учитывать при проведении соответствующих экспериментов по оценке пределов обнаружения и определения.

Важнейшими из принципов, на которых базируется количественный химический анализ, считаются обеспечение прослеживаемости к эталону, калибровка приборов, достижение высокой точности анализа.

В измерительной практике в качестве репера (эталоны) рекомендуется использовать основные эталоны Международной системы единиц СИ. Их семь: длина, масса, время, сила тока, температура, сила света и количество вещества. Но главной проблемой химического анализа как метрологической процедуры является то обстоятельство, что относящаяся к химическому анализу основная физическая величина — “моль” не имеет своего материального или численного эталона. Согласно определению в Международной системе СИ, “моль” — это количество вещества, которое содержит столько же структурных элементов этого вещества, сколько содержится атомов в 0.012 кг углерода-12. Таким образом, моль фактически определяется инвариантно числом (количеством атомов), которое называется, как известно, числом Авогадро, N_A . Широта и важность функций этой фундаментальной физической константы делает ее предметом постоянного внимания различных исследователей. Уменьшение погрешности в определении N_A при неизменной массе атома позволит повысить точность в определении единицы массы, тем самым приблизив появление эталона “моля”. Кроме того, величина N_A , определенная с возможно малой погрешностью, необходима для корректировки других фундаментальных физических констант — постоянной Планка и др. Рядом международных и российских организаций (Международным советом директоров государственных институтов Еврокомиссии по измерению массы (СИРМ); ИХВВ РАН; НТЦ “Центротех”; ГИРЕДМЕТОМ; Институтом стандартных материалов и измерений, Гиль, Бельгия; Физико-техническим институтом, Брауншвейг, Германия) больше десяти лет предпринимаются попытки решить эту задачу, но в настоящее время ввиду отсутствия эталона для достижения прослеживаемости и связанной с ней правильности анализа аналитики применяют набор компромиссных способов:

— Сравнение с эталонами основных единиц физических величин (масса, длина, количество вещества и др.).

— Сравнение с эталонами производных единиц физических величин (энергия, ЭДС, электрическая емкость, сопротивление, индуктивность, напряженность магнитного поля и др.).

— Сравнение с аналитическими сигналами высокочистых веществ.

— Сравнение с данными анализа стандартных образцов и сертифицированных синтетических смесей.

— Сравнение с данными высокоточных (эталонных) методов анализа (Primary methods).

— Сравнение с данными определенной (охарактеризованной) процедуры (Defined procedures).

— Межметодные и межлабораторные сличения, профессиональные тестирования.

Из наиболее компромиссных вариантов можно выделить использование в качестве эталонов высокочистых веществ и применение так называемых “абсолютных” методов и средств (гравиметрия, титриметрия, кулонометрия, нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрия с изотопным разбавлением). Следует отметить, что второй подход, несмотря на свою привлекательность, имеет ограниченное распространение только среди веществ и материалов, для которых разработаны методики анализа конкретных веществ и материалов.

Наиболее предпочтительным вариантом метрологического обеспечения неорганического анализа является применение высокочистых веществ (прообразов химических элементов Периодической системы), их смесей, сплавов и растворов для установления метрологической прослеживаемости, оценки правильности и прецизионности анализа, для целей калибровки и градуировки. Основанием для этого утверждения является следующее. Из определения моля ясно, что единый эталон моля невозможен — задано лишь число структурных элементов (при количественном анализе — обычно атомов или молекул) в одном моле. Тем не менее выход есть, и он используется. Очевидно, что для воспроизведения размера моля какого-либо вещества в качестве эталона может служить навеска образца этого вещества достаточно высокой чистоты. Конечно, вещество должно быть стабильным. Современные методы анализа (в частности, масс-спектрометрия) позволяют устанавливать атомную (молекулярную) массу. Атомные массы элементов известны с точностью, значительно превышающей практические потребности, формулы химических соединений чаще всего хорошо известны, поэтому при достаточно высокой чистоте индивидуального вещества размер моля оказывается воспроизведенным при взятии навески.

В 1974 г. в Институте химии высокочистых веществ АН СССР была создана Выставка-коллекция высокочистых веществ, в рамках деятельности которой были рассмотрены вопросы оценки химической чистоты экспонатов и перспективы их дальнейшего использования в фундаментальных и прикладных исследованиях, в том числе и в целях метрологического обеспечения [16]. Однако применительно к метрологии эти исследования носили частный характер, и поэтому решенной не в полной мере проблемой является разработка фундаментальных основ характеристики и применения высокочистых веществ в качестве средств метрологического обеспечения путем преобразования их в высокоточные первичные

стандартные образцы состава и образования на их основе эталонной базы химического анализа.

Еще одной метрологической характеристикой химического анализа с неполностью решенными проблемами является неопределенность. Этот термин появился в конце прошлого века и на первых порах имел чисто метрологическое значение. Приверженцы этого термина указывали на то, что, во-первых, термин “погрешность” подразумевает сравнение с истинным содержанием, которое является неизвестной величиной. Во-вторых, измеряемая величина не является абсолютно точной и находится в некотором интервале значений, полученных в процессе анализа. В результате многочисленных дискуссий термин “неопределенность” получил следующую формулировку – “это параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий рассеяние значений, которые могут быть приписаны измеряемой величине” [17]. При этом разработанный ранее метрологический и математический аппарат сохранен, включая оценку прецизионности и правильности. Принят даже специальный международный стандарт ИСО/ТС 21748 “Руководство по применению оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при установлении неопределенности измерения” [18]. Более того, Европейским сообществом по метрологии в аналитической химии Еврахим (Eurachem) совместно с Международным сообществом по прослеживаемости в аналитической химии СИТАК (СИТАС) разработано детальное руководство по выражению неопределенности в аналитических измерениях, переведенное на русский язык [18]. Можно сказать, что кардинальной особенностью неопределенности большинство специалистов считает необходимость составления так называемого “бюджета неопределенности”, т.е. исследование основных источников неопределенности.

Хотя методология построения соответствующих диаграмм разработана основательно, составление бюджета неопределенности для реальных объектов остается достаточно сложной задачей и относится к числу неполностью решенных метрологических проблем анализа.

И наконец, последняя из актуальных, но нерешенных метрологических проблем анализа – это метрология новых направлений аналитической химии: анализа поверхности, локального анализа, анализа нанообъектов.

К методам локального анализа и анализа поверхности (МЛААП) относят методы, позволяющие определять химический состав твердых объектов в микрообъемах с характерными размерами от десятков микрометров до десятых долей нанометра. В литературе упоминают около ста различных методов, которые позволяют получить определенную информацию о химическом составе

анализируемого микрообъема (АМ). Но лишь немногие из них могут быть обоснованно отнесены к методам количественного химического анализа.

При рассмотрении метрологических проблем мы остановимся на наиболее разработанных и распространенных МЛААП – электронно-зондовом микроанализе (ЭЗМА), оже-электронной спектроскопии (ОЭС), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ).

Основной нерешенной метрологической проблемой МЛААП является проблема правильности определений. В значительной мере это связано с тем, что во многих МЛААП матричные эффекты учитывают расчетным путем. Одной из причин этого является сложность синтеза твердого многокомпонентного образца, однородного по составу на микрометровом уровне. Более того, обычно заранее неизвестен даже ориентировочный качественный состав АМ. Из-за невозможности экспериментального построения градуировочной характеристики влияние матрицы было предложено учитывать расчетным путем на основе количественной теории взаимодействия возбуждающего и вторичного излучений с твердым телом.

Впервые такой подход был в полной мере реализован в ЭЗМА. На основе теории взаимодействия излучения с веществом были созданы способы расчетного построения градуировочной характеристики. Условия возбуждения аналитического сигнала при этом фиксировали путем измерений интенсивности излучения от неадекватных образцов сравнения – чистых элементов и простых химических соединений. Для многоэлементного ЭЗМА была предложена специальная схема измерений, основанная на экспериментальном определении так называемого “ k -отношения” – отношения интенсивностей линий характеристического рентгеновского излучения определяемого i -го элемента I_i в исследуемом образце к интенсивности той же линии в образце сравнения I_i^{st} , измеренными в одинаковых условиях и через короткий промежуток времени [19] по формуле

$$k = I_i / I_i^{st}. \quad (3)$$

Такая схема измерений далее будет называться измерительным протоколом с экспериментальным определением k -отношений. Величина k -отношения является аналитическим сигналом в таком протоколе измерений. Содержание элементов находят путем решения системы уравнений по формуле

$$c_i = k_i f_i(c_1, c_2, \dots, c_N); \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

где c_1, c_2, \dots, c_N – содержания элементов в анализируемом микрообъеме, функция $f(c_1, c_2, \dots, c_N)$ описывает матричные эффекты.

Значение функции для i -го элемента $f_i(c_1, c_2, \dots, c_N)$ рассчитывают итерационным путем на основе измеренных значений k -отношений для всех определяемых элементов [20]. Правильность определения одного элемента может отличаться от другого, поскольку для всех определяемых элементов используют одну и ту же программу учета матричных эффектов. Величину систематической погрешности для конкретного элемента в общем случае достаточно сложно установить [19]. Тем не менее, к середине 1970-х гг. в ЭЗМА была достигнута приемлемая для многих применений правильность определений. Сотрудниками Национального бюро стандартов (США) был проведен ЭЗМА с использованием спектрометров с дисперсией по длине волны (ВДС) и экспериментальным определением k -отношений 264 соединений известного состава и однородностью, приемлемой для данного метода. Полученное в результате распределение относительных систематических погрешностей характеризуется стандартным отклонением 2.5%, приблизительно 95% определений находятся внутри интервала $\pm 5\%$ [21].

В те же годы в практику ЭЗМА-анализа стали внедряться энергодисперсионные спектрометры (ЭДС), позволяющие одновременно регистрировать весь спектр излучения. Быстрый прогресс в аппаратуре, появление цифровых импульсных процессоров и кремниевых дрейфовых детекторов (silicon drift detector, **SDD**), значительный прогресс в области алгоритмов деконволюции спектров в процессе обработки уже через два десятилетия привели к тому, что метрологические характеристики ЭЗМА с ЭДС/SDD достигли уровня ВДС при использовании измерительного протокола с экспериментально определяемыми k -отношениями и той же самой программой коррекции матричных эффектов. Это позволяет получить результаты, соответствующие лучшим показателям для ВДС [22]: относительное расхождение для элементов, содержание которых в анализируемом микрообъеме более 10% (массовая доля) в пределах $\pm 5\%$, включая элементы легче Na, $\pm 10\%$, для элементов, содержание которых от 1 до 10 мас. % и $\pm 25\%$ для элементов с содержанием от 0.1 до 1 мас. %, предел обнаружения для большинства элементов 0.05 мас. %. При этом экспрессность анализа при применении ЭДС выше, чем в случае ВДС.

В то же время следует отметить, что большинство коммерческих систем ЭДС не дают штатной возможности реализации протокола с экспериментальным определением k -отношений, а ориентированы на другую схему, получившую название “безэталонный анализ” (БА). В этой версии

количественного анализа интенсивность I_i^{st} было предложено не измерять, а вычислять в процессе обработки. Это положило начало созданию безэталонного анализа в ЭЗМА и других рентгено-спектральных методах, где используется ЭДС.

Вычисленные значения I_i^{st} и измеренные значения I_i , позволяют вычислить k -отношения для всех определяемых элементов. Далее используют обычную программу расчета содержаний. В результате существенно упрощаются аналитические измерения в ЭЗМА: нужен только один набор спектра (т.е. одно измерение) вместо 4N (N – число определяемых элементов) измерений в случае ВДС, нет необходимости точной установки образца по высоте, не столь заметным является влияние микрорельефа поверхности. В настоящее время ЭДС-спектрометры устанавливают практически на все растровые электронные микроскопы, и во всех современных приборах предусмотрен алгоритм БА, часто как единственный алгоритм количественного анализа. Согласно [23], в последние 20 лет 95% определений с использованием ЭДС осуществляют по алгоритму БА. При этом проблема правильности анализа как бы отошла на второй план.

В 1995 г. вышла работа [24], в которой на примере анализа 238 образцов (из которых 41 стандартный образец Национального института стандартов и технологий (НИСТ), США, стехиометрические химические соединения типа PbTe, GaAs и др.) показано, что относительное расхождение результатов определений в ЭЗМА с использованием метода БА лежит в интервале от -90 до $+150\%$. Этот результат оказался совершенно неожиданным, позволяющим отнести такого рода анализ только к полуколичественным методам. С другой стороны, использование в случае ЭДС измерительного протокола с экспериментальным определением k -отношений позволяет достигать характеристик не хуже, чем в случае использования ВДС [22]. Различие в метрологических характеристиках для БА и для протокола с использованием экспериментального определения k -отношений достигает 10 раз, но в большинстве коммерческих версий он недоступен. В то же время по данным [22] 95% результатов анализов, выполненных с помощью коммерческих версий БА, имеют относительное расхождение в интервале $\pm 30\%$. “Простота эксперимента” играет с аналитиком злую шутку.

Резюмируя сказанное о БА в ЭЗМА, можно утверждать, что на сегодняшний день этот метод является полуколичественным и к публикуемым результатам ЭЗМА с ЭДС следует относиться с осторожностью. Несоответствие вычисленного значения I_i^{st} по абсолютной величине реальной интенсивности линии от образца сравнения при-

водит также к тому, что вычисленные содержания нормируются к 100%. Это создает ложное представление о точности анализа, а в ряде случаев приводит к грубым погрешностям (например, пропуску реально присутствующего элемента). После нормировки результатов это уже невозможно установить. Количественные данные на сегодняшний день получают только при использовании протокола с экспериментальным определением k -отношений.

Проблема правильности является главной и в наиболее разработанных методах анализа поверхности – ОЭС и РФЭС. В количественном анализе с использованием этих методов используют расчетный метод установления коэффициентов элементной чувствительности. Эти коэффициенты зависят от величин свободного пробега λ или фотоэлектронов по отношению к неупругому рассеянию, факторов обратного рассеяния электронов. Применяемая в электронной спектроскопии процедура расчета существенно проще, чем в ЭЗМА, однако неопределенности указанных величин часто весьма значительны и являются основным источником неопределенности результатов анализа [25]. Улучшение ситуации в данном случае возможно по мере развития баз данных для электронной спектроскопии.

Интерес к свойствам нанобъектов сделал особо актуальной проблему пространственного разрешения в МЛААП. Эта величина определяется как характерный размер АМ. Если для ОЭС и РФЭС разрешение по глубине составляет единицы нанометров, то в ЭЗМА для традиционно используемого диапазона энергий электронного зонда 10–30 кэВ разрешение как латеральное, так и по глубине составляет от десятых долей до единиц микрометров. Наночастицы имеют размеры меньше, чем разрешение традиционного ЭЗМА. Одно из возможных решений – это разработка способов ЭЗМА объектов, размеры которых меньше области взаимодействия. В этом случае электронный зонд возбуждает весь объем нанобъекта. Поскольку современные ЭДС в принципе позволяют регистрировать рентгеновское излучение даже от одиночного атома [26], такое направление представляется перспективным. Нерешенными и в этом случае являются задачи контроля правильности определений, поскольку весьма трудно оценить фактически возбужденный объем. С точки зрения метрологии здесь требуется совершенно новый подход, возможно, основанный на методах статистического моделирования.

В последнее время стали широко применяться двумерные карты распределения содержания различных элементов, получаемые в ЭЗМА при сканировании электронного пучка. Как показывает эксперимент, разрешение на таких картах часто

лучше, чем при анализе “в точке”. Это, вероятно, связано с неправомерным перенесением понятия разрешения при анализе с помощью неподвижного пучка (в этом случае оно определяется как характерный размер области образца, из которой выходит известная доля, например, 99% регистрируемого излучения) на случай изображений. При формировании двумерной карты, различимость деталей определяется не только разрешением, но и пространственным градиентом концентрации.

Отдельную метрологическую задачу представляет собой оценка профилей распределения концентрации по глубине. Такого рода задачи решают методом МСВИ, а также ОЭС и РФЭС с ионным травлением. Особенностью процесса ионного травления является ионное перемешивание и формирование микрорельефа в области травления. В результате профили представляют собой свертку фактического распределения с так называемой “функцией разрешения” [27], что позволяет восстановить неискаженный прибором профиль распределения методами решения обратных задач интерпретации данных. Сегодня это является принятой процедурой [28]. Нерешенными остаются проблемы, связанные с установлением шкалы глубин при неравномерном травлении, нелинейной зависимости ионного тока от содержания.

Таким образом, можно констатировать, что метрология химического анализа формировалась как неотъемлемый раздел аналитической химии со своими решенными и нерешенными проблемами. Несмотря на значительные успехи этой метрологии, в последние десятилетия нерешенных проблем, как это обычно бывает в современной науке, осталось еще много. На решение этих проблем аналитикам следует обратить свое внимание.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 36 “Фундаментальные основы и новые эффективные методы химического анализа и исследования структуры веществ и материалов”, проекта “Развитие фундаментальных основ метрологии количественного химического анализа” и Государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований (в части раздела по метрологии наноматериалов).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Налимов В.В.* Применение математической статистики при анализе вещества. М.: Физматгиз, 1960. 430 с.
2. *Дюерфель К.* Статистика в аналитической химии. Пер. с немецкого под ред. Налимова В.В. М.: Мир, 1969, 247 с.

3. *Brereton R.G.* Chemometrics. Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant. Chichester, UK: Wiley, 2003. 489 p.
4. *Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Deming S.N., Michotte Y., Kaufman L.* Chemometrics: A Textbook. Elsevier, 1988. 488 p.
5. *Родионова О.Е., Померанцев А.Л.* Хемометрика в аналитической химии, 2006. URL: http://www.chemometrics.ru/materials/articles/chemometrics_review.pdf. (15.12.2018)
6. *Родионова О.Е.* Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 2. С. 128.
7. *Шараф М.А., Иллэн Д.Л., Ковальски Б.Р.* Хемометрика: Пер. с англ. Л.: Химия, 1989. 272 с.
8. *Шаевич А.Б.* Аналитическая служба как система М.: Химия, 1981. 264 с.
9. *Причард Э., Барвик В.* Контроль качества в аналитической химии. Пер. с англ. под ред. Болдырева И.В. СПб: Профессия, 2011. 320 с.
10. *Калмановский В.И.* Метрология для химиков. Учебное пособие. Нижний Новгород: Изд. Ю.А. Николаев, 2007. 132 с.
11. ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений. М.: Стандартинформ, 2010.
12. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения М.: Стандартинформ, 2010.
13. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2010.
14. *Барановская В.Б.* Дис. ... докт. хим. наук. М., 2017. 330 с.
15. *Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А.* Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 3. С. 229.
16. *Девятых Г.Г., Карпов Ю.А., Осипова Л.И.* Выставка-коллекция веществ особой чистоты / Под. ред. Девятых Г.Г. М.: Наука, 2003. 236 с.
17. Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 3rd ed. / Eds. Ellison S.L.R., Williams A., 2012. ISBN 978-0-948926-30-3 (Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / Пер. с англ. Уральского научно-исследовательского института метрологии. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1_RU.pdf (15.12.2018)
18. ГОСТ Р ИСО 21748-2012. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений. М.: Стандартинформ, 2014.
19. *Reed S.J.B.* Electron Microprobe Analysis. 2nd Ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 326 p.
20. *Quantitative Electron-Probe Microanalysis* / Eds. Scott V.D., Love G. Chichester: Ellis Horwood, 1983. 348 p.
21. *Yakowitz H.* Methods of quantitative X-ray analysis / Practical Scanning Electron Microscopy / Eds. Goustein J.T., Yakowitz H. N.Y., London: Plenum Press, 1975. P. 338.
22. *Newbury D.E., Ritchie N.W.M.* Performing elemental microanalysis with high accuracy and high precision by scanning electron microscopy/silicon drift detector energy-dispersive X-ray spectrometry (SEM/SDD-EDS) // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 493.
23. *Ritchie N.W.M., Newbury D.E.* Standardless analysis – better but still risky // Microsc. Microanal. 2014. V. 20 (Suppl. 3). P. 696.
24. *Newbury D.E., Swyt C.R., Mylklebust R.L.* Standardless quantitative electron probe microanalysis with energy-dispersive X-ray spectrometry: is worth the risk? // Anal. Chem. 1995. V. 67. № 11. P. 1886.
25. *Powell C.J., Seah M.P.* Precision, accuracy and uncertainty in quantitative surface analyses by Auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy // J. Vac. Sci. Technol. A. 1990. V. 8. № 2. P. 735.
26. *Lovejoy T.C., Ramasse Q.M., Falke M., Kaepfel A., Terborg R., Zan R., Dellby N., Krivanek O.L.* Single atom identification by energy dispersive x-ray spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 100. P. 154101.
27. *Hofmann S.* Profile reconstruction in sputter depth profiling // Thin Solid Films. 2001. V. 398–399. P. 336.
28. *Seah M.P.* Analytic function to describe interfaces and resolution consistency in sputter depth profiling // Surf. Interface Anal. 2018. V. 50. P. 123.