

УДК 543

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СУММАРНОЙ СТАНДАРТНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАДУИРОВКИ ПО ОТНОШЕНИЯМ КОНЦЕНТРАЦИЙ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© 2023 г. С. Н. Романов*

*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко
ул. Розы Люксембург, 70, Донецк, 283114 Россия*

**e-mail: romanov.application@gmail.com*

Поступила в редакцию 17.11.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 22.12.2022 г.

Проведена математическая оценка влияния источников неопределенности на результаты измерения при использовании градуировки по отношениям концентраций в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Выведены формулы расчета относительной стандартной неопределенности различных составляющих. Показано, что в случае разных вариантов применения градуировки по отношениям концентраций суммарная стандартная неопределенность в основном зависит только от повторяемости измерения отношения интенсивности аналитической линии определяемого элемента к аналитической линии основного матричного компонента образца.

Ключевые слова: неопределенность, градуировка по отношениям концентраций, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, метод взвешенных наименьших квадратов, повторяемость.

DOI: 10.31857/S0044450223050122, EDN: MIRHKV

Развитие науки и технологий приводит к постоянному расширению перечня контролируемых показателей в различных материалах. В итоге растет интерес к многоэлементным методам анализа, однако при этом не меньшее внимание уделяется обеспечению точности проводимых измерений.

Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) имеет ряд особенностей, которые трудно переоценить: широкий спектр определяемых элементов, экспрессность, многоэлементность, простота градуировки, а для ряда инструментальных реализаций – и истинная одновременность регистрации отклика. При этом увеличивается набор математических алгоритмов обработки такого отклика для повышения точности.

Ранее сообщалось [1] об использовании особого приема – градуировки в отношениях концентраций (ГОК) на АЭС-ИСП-спектрометрах производства “Thermo Fisher Scientific”. Автор работы [1] показал, что при использовании этого подхода удается выполнять анализ бронзы и золота с точностью, сравнимой с классическими

методами, причем как для примесных элементов, так и для элементов основы. Точность оценивалась по результатам анализа аттестованных стандартных образцов, при этом анализ по всем компонентам выполнялся из единой навески, прошедшей единую пробоподготовку (кислотное растворение). Сравнение результатов определения марганца в ферромарганце по ГОСТ 16591.3-94 и предлагаемым методом АЭС-ИСП продемонстрировало хорошую точность при значительном сокращении общей продолжительности анализа.

В других работах авторы получили впечатляющие результаты при использовании ГОК в АЭС-ИСП при анализе различных материалов, не относящихся к металлам и сплавам: анализе геологических материалов [2], силикатном анализе карбонатных пород [3], анализе железорудного сырья [4]. Результаты, полученные при анализе стандартных образцов, позволили авторам констатировать, что использование ГОК в АЭС-ИСП дает показатели точности, сопоставимые со стандартизованными методиками, в комплексе со значительным уменьшением общего времени

анализа за счет одновременного определения компонентов образца [4].

Несмотря на получение экспериментальных данных, подтверждающих высокую точность результатов анализа, ранее не предпринималось попыток математически обосновать получаемую точность и оценить вклад различных составляющих в суммарную стандартную неопределенность при использовании ГОК в АЭС-ИСП.

Цель настоящей работы – оценка источников неопределенности при использовании ГОК в АЭС-ИСП и оценка суммарной стандартной неопределенности конечных результатов при использовании этого приема в количественном анализе различных материалов.

МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ГРАДУИРОВКИ В ОТНОШЕНИЯХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В АТОМНО- ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Градуировка в отношениях концентраций традиционно широко применяется в эмиссионных спектрометрах с искровым возбуждением спектра или с тлеющим разрядом при анализе металлов и сплавов, суть ее заключается в следующей системе уравнений [1]:

$$C_{\text{осн}} + C_a + C_b + \dots + C_r = 100\%, \quad (1)$$

где $C_{\text{осн}}$ – содержание основного матричного элемента образца; C_a, C_b, \dots – содержания элементов a, b, \dots ; C_r – суммарное содержание элементов, не определяемых методом (сумма неопределяемых компонентов, СНК).

$$1 + C_a^R + C_b^R + \dots = (100\% - C_r)/C_{\text{осн}}, \quad (2)$$

где C_a^R, C_b^R, \dots – отношения содержаний элементов a, b, \dots к содержанию основного матричного компонента образца, т.е. для i -го элемента:

$$C_i^R = C_i/C_{\text{осн}}. \quad (3)$$

Отношение содержаний C_i^R каждого i -го элемента определяется на основании следующего уравнения:

$$C_i^R = a_i + b_i I_i/I_{\text{осн}} + c_i (I_i/I_{\text{осн}})^2, \quad (4)$$

где a_i, b_i, c_i – коэффициенты градуировочной зависимости каждого i -го элемента, определяемые экспериментально путем анализа растворов стандартных образцов и/или искусственных модельных смесей, в которых C_i^R известна, равно как общая неопределенность этого значения.

В случае анализа металлов и сплавов ГОК реализуется достаточно легко, особенно в отношении драгоценных металлов, где все значимые

примеси определяются методом АЭС-ИСП. В случае анализа других объектов приходится принимать во внимание СНК (C_r), компонентами которой чаще всего являются:

- в цветной металлургии в некоторых сплавах: азот и водород;
- в черной металлургии: углерод.

В таком случае каждый результат, получаемый при АЭС-ИСП, пересчитывают в результат анализа с учетом величины C_r , которую определяют сторонними методами (например, в случае углерода в черных металлах и сплавах – по ГОСТ 22536.1-88 [5] или ГОСТ 2604.1-77 [6]). При этом пересчет проводят по формуле:

$$C_i' = \frac{C_i \times (100 - C_r)}{100}, \quad (5)$$

где C_i' – итоговое содержание i -го компонента, мас. %; C_i – содержание i -го компонента в мас. % согласно измерениям на спектрометре; C_r – СНК, мас. %.

В случае анализа неметаллических материалов, где, очевидно, сумма всех определяемых компонентов не может составлять 100% ввиду того, что методом АЭС-ИСП не определяется их форма нахождения, авторы принимают следующее.

Во-первых, при анализе геологических материалов [2, 3] считается, что все определяемые элементы присутствуют в образце в оксидной форме: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 (в эту форму пересчитывается все общее содержание железа), MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , MnO (в эту форму пересчитывается общее содержание марганца), P_2O_5 ; содержание элементов от Ag и As до Zn и Zr представляется в основной (элементарной, не оксидной) форме; C_r принимается равным потерям при прокаливании; $C_{\text{осн}}$ принимается равным содержанию SiO_2 в силикатных породах и CaO в карбонатных, конечный пересчет в целом аналогичен выражению (5).

Во-вторых, в случае анализа железорудного сырья [4] принимается, что все элементы представлены в оксидной форме за исключением серы и мышьяка, т.е. Al_2O_3 , MoO_3 , As , Na_2O , BaO , NiO , CaO , P_2O_5 , CoO , PbO , Cr_2O_3 , S , CuO , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , V_2O_5 , MgO , ZnO , MnO . Поскольку железо в анализируемых материалах может быть представлено как в форме FeO , так и Fe_2O_3 , математический аппарат усложняется. В обязательном порядке учитываются потери при прокаливании, определяемые по ГОСТ 23581.13-79 [7]. $C_{\text{осн}}$ принимается равным содержанию общего железа C_{Fe} в пересчете на Fe_2O_3 по следующей формуле:

$$C_{\text{Fe}} = (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 1.1113C_{\text{FeO}}) K, \quad (6)$$

где $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ – содержание оксида железа(III), мас. %; 1.1113 – отношение массовой доли железа в виде FeO к массовой доле железа в виде Fe_2O_3 ; C_{FeO} – содержание FeO, мас. %; K – коэффициент пересчета, рассчитываемый по формуле:

$$K = \frac{100}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}}, \quad (7)$$

где ППП – потери при прокаливании, мас. %, по ГОСТ 23581.13-79 [7]; 0.1113 – поправка ППП, учитывающая количество кислорода, необходимое для окисления железа(II) в железо(III) при прокаливании; C_{FeO} – содержание FeO, мас. %.

Результаты АЭС-ИСП-анализа пересчитывают в результате анализа с учетом потерь при прокаливании и содержания оксида железа(II), определяемых отдельно по ГОСТ 23581.13-79 [7] и ГОСТ 23581.3-79 [8] соответственно, а также с обратным пересчетом из Fe_2O_3 в элементарное железо в каждом конкретном образце по формулам:

$$C'_{\text{Fe}} = \frac{C_{\text{Fe}}(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}) \times 0.6994}{100} = \frac{C_{\text{Fe}}(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}})}{142.98}, \quad (8)$$

$$C'_i = \frac{C_i(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}})}{100}, \quad (9)$$

где C'_{Fe} – итоговое содержание общего железа, мас. %; C'_i – итоговое содержание i -го компонента, мас. %; C_{Fe} – содержание общего железа согласно измерениям на спектрометре, мас. %; 0.1113 – поправка ППП, учитывающая количество кислорода, необходимое для окисления железа(II) в железо(III) при прокаливании; 0.6994 – массовая доля железа в Fe_2O_3 ; C_i – содержание i -го компонента согласно измерениям на спектрометре, мас. %; ППП – потери при прокаливании, мас. %, по ГОСТ 23581.13-79 [7]; C_{FeO} – содержание оксида железа(II), мас. %, по ГОСТ 23581.3-79 [8].

На основании представленного математического аппарата ГОК далее определим основные составляющие суммарной стандартной неопределенности конечного результата при использовании ГОК в АЭС-ИСП.

ОЦЕНКА СУММАРНОЙ СТАНДАРТНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГРАДУИРОВКИ В ОТНОШЕНИЯХ КОНЦЕНТРАЦИЙ В АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Если некоторая величина y связана с x функцией $y = f(x)$, то в случае некоррелированных оце-

нок x_i суммарную стандартную неопределенность $u_c(y)$ вычисляют по формуле [9, 10]:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}, \quad (10)$$

где $u(x_i)$ – стандартная неопределенность x_i , являющаяся дисперсией или ковариацией x_i ; в простейшем случае это величина среднего квадратического отклонения.

При выполнении градуировки методом ГОК в самом простом случае определяются градуировочные коэффициенты a , b и c формулы (4). Для этого проводят эксперимент с использованием серии аттестованных стандартных образцов с известным значением C_i^R . При выполнении этой процедуры регистрируется не интенсивность излучения каждого определяемого элемента, а отношение интенсивностей $I_i/I_{\text{осн}}$.

Введем понятие относительной интенсивности I_i^R , равной отношению интенсивности аналитической линии i -го элемента к аналитической линии основного матричного компонента образца:

$$I_i^R = I_i/I_{\text{осн}}, \quad (11)$$

и тогда формула (4) преобразуется в

$$C_i^R = a_i + b_i I_i^R + c_i I_i^{R2}. \quad (12)$$

Принимая во внимание уравнение (10), получаем, что относительная стандартная неопределенность (отношение стандартной неопределенности к значению оценки измеряемой величины) измерения C_i^R как функции I_i^R равна отношению частной производной функции по I_i^R к самой функции, умноженной на стандартную неопределенность I_i^R :

$$\delta_{C_i^R} = \left| \frac{\partial C_i^R}{\partial I_i^R} \right| \Delta_{I_i^R} / \left(a_i + b_i I_i^R + c_i (I_i^R)^2 \right) = \frac{b + 2c_i}{a_i + b_i I_i^R + c_i (I_i^R)^2} \Delta_{I_i^R}, \quad (13)$$

где $\delta_{C_i^R}$ – относительная стандартная неопределенность измерения C_i^R – содержания i -го компонента, связанная со стандартной неопределенностью $\Delta_{I_i^R}$ измерения относительной интенсивности I_i^R .

Следует отметить, что в большинстве случаев в силу особенностей метода АЭС-ИСП используется линейная регрессия, поскольку рассматриваемый метод характеризуется близкой к линейной зависимостью аналитического сигнала от определяемой концентрации [11]. В сфере ис-

пользования ГОК в редких случаях необходимо в единой градуировке охватить столь широкие диапазоны измеряемых значений, когда требуется нелинейная регрессия, к тому же данная задача успешно решается автоматическим переключением на линии с меньшей чувствительностью. Но даже в случае использования регрессии квадратной функцией (13) значение коэффициента c достаточно мало, чтобы им пренебрегать в оценке величины относительной стандартной неопределенности. Кроме того, градуировочный график при правильном учете фонового сигнала и отсутствии загрязнений градуировочных растворов исходит из физического нуля [11], т.е. коэффициент a также пренебрежимо мал. Тогда

$$\delta_{C_i^R} = \frac{b_i}{b_i I_i^R} \Delta_{I_i^R} = \delta_{I_i^R}, \quad (14)$$

где $\delta_{I_i^R}$ — относительная стандартная неопределенность измерения относительной интенсивности I_i^R .

Таким образом, фактически повторяемость определения C_i^R будет равна повторяемости измерения I_i^R .

Согласно документации средств измерительной техники — спектрометров АЭС-ИСП [12, 13], используемых авторами работ [1–4], относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала (при концентрации, превышающей более чем в 1000 раз предел обнаружения) составляет не более 1%. Может сложиться впечатление, что повторяемость измерения I_i^R представляет собой сумму повторяемости измерения I_i и $I_{\text{осн}}$ [14], т.е. 2%. Однако приведенная выше оценка ухудшения повторяемости справедлива, если I_i и $I_{\text{осн}}$ представляют собой независимые величины. Принимая во внимание требования к измерительному оборудованию, а именно: необходимость обеспечения истинно одновременной регистрации I_i и $I_{\text{осн}}$ [1], очевидно, что при измерении отношения интенсивностей их повторяемость будет лучше в связи с исключением ряда случайных факторов, влияющих на эту величину: пульсаций перистальтического насоса, неравномерности распыления, флуктуаций подвода мощности и газовых потоков к плазменному разряду, недостаточной спектральной стабильности, а в ряде случаев — недостаточной стабильности электропитания [11]. Все эти факторы будут математически “сокращаться” при отношении интенсивностей, измеренных одновременно.

Следует отметить, однако, что на практике существенного улучшения повторяемости измерения не наблюдается. Так, авторы работы [2] лишь для ряда компонентов добились двухкратного улучшения повторяемости, выраженной как от-

носительное стандартное отклонение результатов 20 параллельных измерений, при этом для других компонентов этот показатель даже ухудшился — вплоть до 2.5% (табл. 1). К сожалению, на данный момент в литературе отсутствуют достаточные экспериментальные данные, демонстрирующие влияние ГОК на повторяемость, авторы оригинальных работ в основном обращают внимание на точность анализа, в то время как именно повторяемость показала бы очевидное достоинство измерения отношений интенсивностей как аналитического сигнала с целью минимизации случайных факторов, ухудшающих его прецизионность.

Обратим еще раз внимание на то, что документация средств измерительной техники регламентирует повторяемость при условии концентрации, превышающей более чем в 1000 раз предел обнаружения. Это означает, что критически важно при выборе элемента основы при использовании ГОК обеспечить, чтобы концентрация этого элемента в анализируемом растворе не оказалась ниже 1000-кратного значения предела обнаружения на аналитической линии, выбранной в конкретной методике как $I_{\text{осн}}$. В противном случае это может привести к существенному ухудшению повторяемости измерения $I_{\text{осн}}$, что автоматически ухудшит повторяемость I_i^R и отразится на всех определяемых элементах. В опубликованных работах, где использовалась ГОК, коэффициент разбавления при выполнении пробоподготовки составлял 200–500, что означает, что для соблюдения указанного выше требования аналитические линии элемента-основы должны характеризоваться пределами обнаружения не хуже:

$$\text{PrO} = \frac{w_{\text{осн}} \times 10^7}{500 \times 1000} = 20w_{\text{осн}}, \quad (15)$$

где PrO — минимальное значение предела обнаружения аналитической линии основы, ppb (мкг/л); 10^7 — коэффициент пересчета долей в процентах в ppb ; 500 — максимальный коэффициент разбавления; 1000 — критерий соответствия требованиям документации средств измерительной техники; $w_{\text{осн}}$ — минимальная массовая доля основного компонента в анализируемых объектах, мас. %.

Влияние величины суммы неопределяемых компонентов при анализе металлов, сплавов и геологических материалов. Отметим, что полученная оценка стандартной неопределенности не учитывает СНК. Однако эта величина учитывается при пересчете конечных результатов, а в ряде случаев — и при пересчете значений градуировочных стандартов. Оценим, критично ли влияние СНК на суммарную стандартную неопределенность.

Таблица 1. Относительное стандартное отклонение повторяемости, отн. % ($n = 20$) [2]

Компонент	Диапазон определяемых содержаний, мас. %	Градуировочные графики в абсолютных интенсивностях	Градуировочные графики с внутренним стандартом индием	Градуировочные графики в относительных концентрациях
Al ₂ O ₃	5.0–20.0	1.4	1.7	1.3
CaO	0.25–15.00	1.2	1.6	1.1
Fe ₂ O ₃	0.50–15.00	1.4	1.6	0.5
K ₂ O	0.50–5.00	2.8	2.2	0.7
MgO	0.10–15.00	1.3	2.2	0.5
MnO	0.030–0.500	1.5	2.1	1.0
Na ₂ O	0.50–10.00	2.2	2.0	1.2
P ₂ O ₅	0.010–0.300	1.5	1.2	2.5
SiO ₂	40.0–75.0	1.1	2.1	0.4
TiO ₂	0.050–2.00	1.7	1.9	0.5

Как уже упоминалось выше, в случаях, когда анализируемый объект содержит значимую сумму неопределяемых методом АЭС-ИСП компонентов (СНК), для получения конечных результатов анализа необходимо выполнить пересчет, в котором используется значение C_r , определяемое сторонними аналитическими методами. Очевидно, что это значение будет получено с неопределенностью, которой характеризуется соответствующая аналитическая методика, а поскольку данная величина будет участвовать в расчетах конечных значений – ее неопределенность должна быть также учтена.

В случае анализа металлов и сплавов, а также геологических материалов конечный пересчет результатов выполняется по формуле (5), следовательно, относительная стандартная неопределенность измерения C_i' как функции C_r будет равна отношению частной производной функции по C_r к самой функции, умноженной на стандартную неопределенность C_r [14]:

$$\delta_i' = \left| \frac{\partial C_i'}{\partial C_r} \right| \Delta_{C_r} / C_i' = \frac{C_i}{100} \Delta_{C_r} / \frac{C_i(100 - C_r)}{100} = \frac{\Delta_{C_r}}{100 - C_r}, \quad (16)$$

где δ_i' – относительная стандартная неопределенность измерения C_i' – итогового содержания i -го компонента, связанная с Δ_{C_r} – стандартной неопределенностью измерения СНК.

В случае металлов и сплавов C_r обычно не превышает 10 мас. %: так, даже в заэвтектических марках чугуна содержание углерода не превышает 7 мас. %. В случае же цветных металлов величина СНК еще ниже. При этом даже такие высокие содержания углерода существующие стандартные методики позволяют определять с максимальным допусаемым расхождением менее 0.1 мас. % [5, 6], поэтому можно принять, что в случае анализа металлов и сплавов относительная стандартная неопределенность измерения C_i' не превышает 0.0011 (или 0.11%).

При анализе геологических материалов C_r принимается равным потерям при прокаливании, величина которых для ряда материалов может быть значительной и достигать десятков процентов. Однако все методики определения этого показателя являются гравиметрическими и характеризуются высокой точностью, поэтому даже для высоких значений потерь при прокаливании стандартная неопределенность не превышает 0.4 мас. % при значениях потерь при прокаливании на уровне 30 мас. % [15–17]. Таким образом, в случае геологических материалов относитель-

ная стандартная неопределенность измерения C_i' не превышает 0.0060 (или 0.60%).

Влияние величины суммы неопределяемых компонентов при анализе железорудного сырья. При анализе железорудного сырья необходимо учесть влияние всех параметров, принимающих участие в пересчетах величин.

Как уже упоминалось выше, $C_{\text{очн}}$ для всех объектов, в том числе и стандартов, принимающих

участие в градуировке, рассчитывается по формулам (6) и (7), объединив которые получим

$$C_{\text{Fe}} = (C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 1.1113C_{\text{FeO}}) \times \frac{100}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}} = \frac{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}}, \quad (17)$$

Аналогично (16),

$$\delta_{\text{Fe}}^{\text{Стд}} = \left(\left| \frac{\partial C_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} \right| \Delta_{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \left| \frac{\partial C_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} + \left| \frac{\partial C_{\text{Fe}}}{\partial \text{ППП}} \right| \Delta_{\text{ППП}} \right) / C_{\text{Fe}} =$$

$$= \frac{\left(\left| \frac{100}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \left| \frac{111.13 \times (100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}) - 0.1113 \times (100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}})}{(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}})^2} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} + \left| \frac{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}}{(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}})^2} \right| \Delta_{\text{ППП}} \right)}{\frac{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}}} = \quad (18)$$

$$= \frac{1}{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}} \left(\begin{array}{l} 100\Delta_{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} + \\ \left| \frac{11113 - 111.13\text{ППП} - 11.13C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} + \\ \left| \frac{100C_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + 111.13C_{\text{FeO}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{\text{ППП}} \end{array} \right),$$

где $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Стд}}$ – относительная стандартная неопределенность содержания общего железа C_{Fe} в пересчете на Fe_2O_3 , связанная с $\Delta_{C_{\text{FeO}}}$ – стандартной неопределенностью содержания закиси железа, $\Delta_{C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$ – стандартной неопределенностью содержания оксида железа(III) и $\Delta_{\text{ППП}}$ – стандартной неопределенностью потерь при прокаливании.

Таким образом, $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Стд}}$ для каждого градуировочного образца будет иметь свое значение, зависящее от паспортных значений соответствующих показателей содержаний оксидов железа и потерь при прокаливании.

Учитывая метрологические характеристики общепринятых стандартных методик определения потерь при прокаливании, содержания оксида железа(II) и результаты определения общего содержания железа в железорудном сырье (ГОСТ

23581.13-79 [7], ГОСТ 23581.3-79 [8] и ГОСТ 32517.1-2013 [18] соответственно), приведенные в табл. 2–4, а также принимая, что $C_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ равно содержанию железа общего, умноженного на коэффициент 1.4298 (вследствие пересчета в форму оксида железа(III)), можно рассчитать значение $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Стд}}$, при этом оказывается, что оно не превышает 0.02 (или 2%). Следует отметить, что в стандартных образцах материалов значения неопределенностей содержаний обычно ниже, чем в соответствующих стандартных методиках, поэтому оценка 0.02 является даже несколько завышенной.

Для расчета неопределенности, привносимой в итоговые значения содержания общего железа и отдельных компонентов железорудного сырья при перерасчете, из формул (8) и (9) получаем:

Таблица 2. Показатели точности и доверительные границы погрешности определения потерь при прокаливании в железорудном сырье согласно ГОСТ 23581.13-79 [7]

Потеря массы при прокаливании, мас. %	Показатель точности, доверительные границы погрешности и $\pm\Delta$ при $P = 0.95$
<0.5	± 0.04
0.5–1	± 0.06
1–2	± 0.1
2–5	± 0.2
5–10	± 0.25
10–20	± 0.35

Таблица 3. Показатели точности и доверительные границы погрешности определения оксида железа(II) в железорудном сырье согласно ГОСТ 23581.3-79 [8]

Массовая доля оксида железа(II), мас. %	Показатель точности, доверительные границы погрешности и $\pm\Delta$ при $P = 0.95$
0.5–1	± 0.1
1–2	± 0.15
2–5	± 0.2
5–10	± 0.25
10–20	± 0.3
20–30	± 0.35
30–45	± 0.4

$$\delta_{\text{Fe}}^{\text{Pез}} = \left(\left| \frac{\partial C'_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{ППП}}} \right| \Delta_{\text{ППП}} + \left| \frac{\partial C'_{\text{Fe}}}{\partial C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} \right) / C'_{\text{Fe}} =$$

$$= \left(\frac{C_{\text{Fe}}}{142.98} \Delta_{\text{ППП}} + \frac{0.1113 C_{\text{Fe}}}{142.98} \Delta_{C_{\text{FeO}}} \right) / \frac{C_{\text{Fe}} (100 - \text{ППП} + 0.1113 C_{\text{FeO}})}{142.98} =$$

$$= \frac{\Delta_{\text{ППП}} + 0.1113 \Delta_{C_{\text{FeO}}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113 C_{\text{FeO}}}, \quad (19)$$

$$\delta'_i = \left(\left| \frac{\partial C'_i}{\partial C_{\text{ППП}}} \right| \Delta_{\text{ППП}} + \left| \frac{\partial C'_i}{\partial C_{\text{FeO}}} \right| \Delta_{C_{\text{FeO}}} \right) / C'_i =$$

$$= \left(\frac{C_i}{100} \Delta_{\text{ППП}} + \frac{0.1113 C_i}{100} \Delta_{C_{\text{FeO}}} \right) / \frac{C_i (100 - \text{ППП} + 0.1113 C_{\text{FeO}})}{100} =$$

$$= \frac{\Delta_{\text{ППП}} + 0.1113 \Delta_{C_{\text{FeO}}}}{100 - \text{ППП} + 0.1113 C_{\text{FeO}}} = \delta_{\text{Fe}}^{\text{Pез}}, \quad (20)$$

где $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Pез}}$ – относительная стандартная неопределенность определения содержания общего железа

C_{Fe} в пересчете на Fe_2O_3 , а δ'_i – относительная стандартная неопределенность определения итогового содержания i -го компонента, связанные с $\Delta_{C_{\text{FeO}}}$ – стандартной неопределенностью определения содержания оксида железа(II) и $\Delta_{\text{ППП}}$ – стандартной неопределенностью определения

потерь при прокаливании; очевидно, что $\delta_{\text{Fe}}^{\text{Pез}} = \delta'_i$.

Вновь обращаясь к метрологическим характеристикам общепринятых стандартных методик определения потерь при прокаливании и содержания оксида железа(II) в железорудном сырье, приведенным в табл. 2 и 3, можно рассчитать максимальное значение δ'_i :

$$\delta'_i = \frac{0.35 + 0.1113 \times 0.4}{100 - 20 + 0.1113 \times 45} = 0.0046 \text{ (или 0.46\%)}. \quad (21)$$

Неопределенность градуировки. При использовании ГОК определение градуировочной зависимости в целом не отличается от аналогичной задачи при традиционной градуировке и заключается в математической регрессии с определением градуировочных коэффициентов a , b и c регрессионного уравнения второго порядка (в случае ГОК – формула (4)). Для решения этой задачи

Таблица 4. Показатели точности и доверительные границы погрешности определения содержания железа общего согласно ГОСТ 32517.1-2013 [18]

Массовая доля железа общего, мас. %	Показатель точности, доверительные границы погрешности и $\pm\Delta$ при $P = 0.95$
10–20	± 0.20
20–50	± 0.30
50–75	± 0.40

обычно используют метод взвешенных наименьших квадратов, в котором в зависимости от того, является ли определяемый компонент основным или примесным, устанавливают равный статистический вес всех точек либо же вес, обратный соответствующей величине C_i^R . Последнее позволяет повысить значимость точек с низкими содержаниями определяемых компонентов, что критично именно для примесных элементов.

Неопределенность градуировки при использовании метода наименьших квадратов выражается стандартным отклонением S_{y-x} [19]:

$$S_{y-x} = \sqrt{\frac{N-1}{N-2}(S_y^2 - brS_xS_y)}, \quad (21)$$

где N – количество используемых градуировочных стандартов; S_y – стандартное отклонение определяемой величины во всем массиве используемых градуировочных стандартов (C_i^R – в ГОК, C_i – при традиционной градуировке); b – коэффициент градуировочной зависимости; r – коэффициент корреляции; S_x – стандартное отклонение аналитического сигнала во всем массиве используемых градуировочных стандартов (I_i^R – в ГОК, I_i – при традиционной градуировке).

Таким образом, принимая во внимание то, что фактически регрессия при выполнении традиционной градуировки и ГОК проводится по одним и тем же стандартам с одинаковым распределением вдоль градуировочной кривой, можно принять, что неопределенность градуировки будет такой же, как и при выполнении традиционной градуировки – при условии, что значения C_i^R и I_i^R будут характеризоваться неопределенностью не хуже, чем в искомым градуировочных стандартах [18].

Выше показано, что повторяемости измерений как индивидуальной интенсивности аналитической линии, так и I_i^R имеют соразмеряемые экспериментальные значения. Также очевидно, что применительно к анализу металлов и сплавов, а также геологических образцов ГОК имеет более низкие значения неопределенности C_i^R , поскольку используются исключительно данные паспортов стандартных образцов. При этом погрешности взвешивания, разбавления и прочих операций пробоподготовки градуировочных стандартов в этом случае не влияют на конечный результат, в отличие от традиционных процедур градуировки.

Применительно к анализу железорудных материалов $\delta_{Fe}^{Стд}$ – относительная стандартная неопределенность содержания общего железа C_{Fe} в пересчете на Fe_2O_3 – имеет значение не более 0.02 (2%), что существенно меньше неопределенности, получаемой вследствие используемых при

пробоподготовке градуировочных стандартов процедур при традиционной градуировке.

Таким образом, можно утверждать, что неопределенность градуировки в случае ГОК будет ниже, чем при традиционной градуировке с использованием того же комплекта градуировочных стандартов.

Оценка суммарной стандартной неопределенности. Мы провели математическую оценку вкладов различных составляющих в суммарную стандартную неопределенность. Для того чтобы рассчитать окончательное значение этой величины при использовании ГОК, приведем все найденные относительные стандартные неопределенности к единой величине.

Из формул (3), (5) и (9) очевидно, что

$$1) \frac{\Delta_{C_i^R}}{\Delta_{C_i}} = \frac{\partial C_i^R}{\partial C_i} = \frac{1}{C_{осн}},$$

$$2) \frac{\Delta_{C_i}}{\Delta_{C_i}} = \frac{\partial C_i'}{\partial C_i} = \frac{100 - C_r}{100} \quad (\text{влияние СНК для металлов, сплавов и геологических материалов}),$$

$$3) \frac{\Delta_{C_i}}{\Delta_{C_i}} = \frac{\partial C_i'}{\partial C_i} = \frac{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{FeO}}{100} \quad (\text{влияние СНК для железорудного сырья}).$$

Тогда

$$1) \Delta_{C_i} = \Delta_{C_i^R} C_{осн} = \delta_{C_i^R} C_i^R C_{осн} = \delta_{C_i^R} C_i,$$

$$2) \Delta_{C_i} = \frac{100\Delta_{C_i}}{100 - C_r} = \frac{100\delta_{C_i}'}{100 - C_r} \quad (\text{влияние СНК для металлов, сплавов и геологических материалов}),$$

$$3) \Delta_{C_i} = \frac{100\Delta_{C_i}}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{FeO}} = \frac{100\delta_{C_i}'}{100 - \text{ППП} + 0.1113C_{FeO}} \quad (\text{влияние СНК для железорудного сырья}).$$

При этом согласно оценкам выше:

- $\delta_{C_i^R} \leq 0.025$;
- $\delta_i' \leq 0.0011$ в случае металлов и сплавов;
- $\delta_i' \leq 0.0060$ в случае геологических материалов;
- $\delta_i' \leq 0.0046$ в случае железорудного сырья;
- $C_r \leq 10$ в случае чугуна, для цветных металлов и сплавов – значительно ниже;
- $C_r \leq 30$ в случае геологических материалов;
- $(100 - \text{ППП} + 0.1113C_{FeO}) \geq 80$, исходя из теоретических экстремальных значений 20% для по-

терь при прокаливании по ГОСТ 23581.13-79 [7] и отсутствия оксида железа(II).

Принимая во внимание формулу (10) в случае практических применений ГОК значение суммарной стандартной неопределенности измерений D представляет собой:

- для металлов и сплавов:

$$D \leq \sqrt{(0.025C_i)^2 + \left(\frac{100 \times 0.0011}{100 - 10} C_i\right)^2} + (S_{iy-x})^2 = \\ = \sqrt{0.000626C_i^2 + (S_{iy-x})^2},$$

- для геологических материалов:

$$D \leq \sqrt{(0.025C_i)^2 + \left(\frac{100 \times 0.0060}{100 - 30} C_i\right)^2} + (S_{iy-x})^2 = \\ = \sqrt{0.000698C_i^2 + (S_{iy-x})^2},$$

- для железорудного сырья:

$$D \leq \sqrt{(0.025C_i)^2 + \left(\frac{100 \times 0.0046}{80} C_i\right)^2} + (S_{iy-x})^2 = \\ = \sqrt{0.000658C_i^2 + (S_{iy-x})^2}.$$

Поскольку S_{iy-x} — стандартное отклонение градуировки для i -го элемента — при использовании ГОК равно или менее аналогичного показателя в случае традиционной градуировки, пренебрегаем данным членом, и получаем, что

- для металлов и сплавов $D \leq 0.0250C_i$,
- для геологических материалов $D \leq 0.0264C_i$,
- для железорудного сырья $D \leq 0.0256C_i$.

Полученная расчетная величина хорошо согласуется с экспериментальными данными, полученными авторами работ [1–4].

Очевидно, что основной вклад в суммарную стандартную неопределенность вносит повторяемость измерения относительной интенсивности I_i^R , поэтому при дальнейшей разработке методик с использованием ГОК этой величине необходимо уделять особое внимание.

* * *

Проведена математическая оценка суммарной стандартной неопределенности измерений при использовании градуировки по отношениям концентраций в атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Показаны основные источники неопределенности, выполнен их расчет на основании экспериментальных результатов и данных стандартизованных методик. С применением математической модели предложен критерий отбора аналитических линий основного матричного элемента образца.

Показано, что в рассмотренных случаях применения ГОК в АЭС-ИСП основным значимым источником неопределенности является повторяемость измерения отношения интенсивности аналитической линии определяемого элемента к аналитической линии основного матричного элемента образца. При этом ГОК позволяет исключить иные источники неопределенности, возникающие при процедурах взвешивания и разбавления, применяемых в традиционных методиках, что существенно повышает точность измерений. К сожалению, большая часть публикаций, посвященных измерениям с использованием ГОК, не освещает величину повторяемости аналитического сигнала, а в единственном источнике [2] приводится значение этого показателя, аномально более высокое, чем достигаемое при традиционной градуировке. Тем не менее даже с таким параметром удается добиться впечатляющих результатов по точности, совместив в единой методике определение примесей с высокой чувствительностью и матричных элементов с высокой точностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бухбиндер Г.Л. Определение макроколичеств элементов на спектрометрах серий iCAP 6000 и iCAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 16. (Bukhbinder G.L. Determination of the macroamounts of elements on iCAP 6000 and iCAP 7000 spectrometers using calibration in relative concentrations // Industrial Laboratory. 2013. V. 79. № 12. P. 16.)
2. Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 24. (Karimova T.A., Bukhbinder G.L. Analysis of geological materials by ICP-AES with calibration in concentration ratio // Industrial Laboratory. 2019. V. 85. № 6. P. 24.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29>
3. Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л., Качин С.В. Силикатный анализ карбонатных пород методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой по отношениям концентраций // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 5. С. 16. (Karimova T.A., Bukhbinder G.L., Kachin S.V. Silicate analysis of carbonated rocks using ICP-AES with calibration by the concentration ratio // Industrial Laboratory. 2020. V. 86. № 5. P. 16.) <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-5-16-21>
4. Каримова Т.А., Бухбиндер Г.Л., Романов С.Н., Качин С.В. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 20. (Karimova T.A., Bukhbinder G.L., Romanov S.N., Kachin S.V. Analysis of iron ore by ICP-AES with calibration by the concentration ratio // Industrial Laboratory. 2021. V. 87. № 6. P. 20.)

- Kachin S.V.* Analysis of iron ores by ICP-AES // *Industrial Laboratory*. 2021. V. 87. № 6. P. 20.)
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24>
5. ГОСТ 22536.1-88. Сталь углеродистая и чугун легированный. Методы определения общего углерода и графита. М.: Стандартинформ, 2006. 10 с.
 6. ГОСТ 2604.1-77. Чугун легированный. Методы определения углерода. М.: Изд-во стандартов, 1977. 9 с.
 7. ГОСТ 23581.13-79. Руды железные, концентраты агломераты и окатыши. Методы определения потери массы при прокаливании. М.: Изд-во стандартов, 1979. 8 с.
 8. ГОСТ 23581.3-79. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Метод определения двухвалентного железа в пересчете на закись. М.: Изд-во стандартов, 1983. 8 с.
 9. РМГ 43-2001. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение “Руководства по выражению неопределенности измерений”. М.: Стандартинформ, 2005. 24 с.
 10. *Blank A.B.* Неопределенность измерений и химический анализ // *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60. № 12. С. 1316. (*Blank A.B.* Uncertainty in measurements and chemical analysis // *J. Anal. Chem.* 2005. V. 60. № 12. P. 1316.)
<https://doi.org/10.1007/s10809-005-0262-z>
 11. *ICP Emission Spectrometry. A Practical Guide*, 2nd Ed. / Ed. Nolte J. Wiley-VCH, 2021. 288 p.
 12. Приложение к свидетельству № 54192 об утверждении типа средств измерений. М.: ГЦИ СИ ФГУП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева”, 2014. 4 с.
 13. Приложение к свидетельству № 42358 об утверждении типа средств измерений. М.: ГЦИ СИ ФГУП “ВНИИМ им. Д.И. Менделеева”, 2011. 4 с.
 14. *Батунер Л.М., Позин М.Е.* Математические методы в химической технике. Изд. 6-е / Под ред. Позина М.Е. Л.: Химия, 1971. 824 с.
 15. ГОСТ 14657.1-96. Боксит. Метод определения потери массы при прокаливании. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1996. 6 с.
 16. ГОСТ 26318.14-84. Материалы неметаллорудные. Метод определения потери массы при прокаливании. М.: Изд-во стандартов, 1991. 4 с.
 17. ГОСТ 19609.13-89. Каолин обогашенный. Метод определения потери массы при прокаливании. М.: Изд-во стандартов, 1989. 4 с.
 18. ГОСТ 32517.1-2013. Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения железа общего. М.: Стандартинформ, 2014. 11 с.
 19. *Cornbleet P.J., Gochman N.* Incorrect least-squares regression coefficients in method-comparison analysis // *Clin. Chem.* 1979. V. 25. № 3. P. 432.