

МЕТРОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ РЕЧОВИН

© Бубела Тетяна, Бойко Тарас, Походило Євген, 2008

Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, Україна
paholuk@.ukr.net

Розглянуто проблеми визначення складу речовин, означено його особливості як метрологічної процедури, проаналізовано причини виникнення похибок під час вимірювання фізико-хімічних величин, шляхи формування еталонної бази.

Rассмотрены проблемы определения состава веществ, обозначен ряд его особенностей как метрологической процедуры, проанализированы причины возникновения погрешностей во время измерений физико-химических величин, пути формирования эталонной базы.

Problems of substance content determination are considered, the set of its peculiarities as a metrological procedure is determined, the analysis of error arising reasons during the measuring of physical-chemical values and the ways of standard basis formation is conducted.

Визначальним під час оцінювання якісного рівня об'єктів є встановлення хімічного складу матеріалу, з якого вони виготовлені, оскільки останній має значний вплив на фізичні властивості цих об'єктів. Сучасні фізико-хімічні вимірювання охоплюють два наукові розділи хімії – фізичну та аналітичну. Основними напрямками досліджень у фізичній хімії є вивчення властивостей і будови різних речовин залежно від їхнього хімічного складу, а в аналітичній хімії – це розроблення та дослідження методів визначення складу речовин, що вимагає, своєю чергою, чіткої оцінки надійності та точності результатів аналізу. Варто зазначити, що саме використання нових методів аналізу, приладів, оснащених програмним забезпеченням, ще не гарантує ні відтворюваності, ні правильності результатів вимірювання складу речовин. Відповідно якісний, а особливо кількісний аналіз складу речовин потребує вивчення природи виникнення та аналізу похибок, що його супроводжують.

Підвищення вимог до метрологічних характеристик хімічних та фізико-хімічних вимірювань (ФХВ) пояснюється не стільки особливостями методів та приладів, скільки специфікою об'єктів і завдань їхнього оцінювання. Отримана інформація про властивості та склад речовин є необхідною для оцінювання якості та безпеки продукції у таких сферах, як охорона здоров'я (аналіз гормональних препаратів), охорона довкілля (забруднення води, ґрунтів, повітря), аналіз проходження технологічних процесів (формування стопів, пластмас, полімерів),

виробництво продуктів харчування (токсини, нітрати, пестициди), криміналістика (наркотичні препарати, нікотин), біотехнології (генетично мутовані організми) тощо.

Звідси випливає необхідність чіткої узгодженості вимог, що ставляться замовником до якості об'єкта, з реальними можливостями окремих методів та засобів їхньої реалізації, об'ємом проби, часом аналізу. Дуже важливим є встановлення співвідношення між обсягом інформації, яку необхідно отримати, і реальним обсягом, який доступний для оцінки за конкретних умов та для конкретної речовини.

У хімічному аналізі вимірюваною величиною є кількість хімічних частин (молекул, атомів). Тому, розглядаючи хімічний та фізико-хімічний аналіз, доцільно означити його особливості як метрологічної процедури, а саме [1]:

– як правило, у фізико-хімії одночасно визначається вміст кількох різномірних компонентів. Саме тому, на відміну від більшості інших вимірювань, у такому разі повинна існувати процедура ідентифікації, тобто встановлення якісної тотожності структурних одиниць аналізованого об'єкта еталонним. Фактично еталонами в якісному аналізі є прості (елементарні) речовини та їхні суміші. Еталонами в кількісному аналізі можуть бути чисті елементи (>99,9%) і чисті та стабільні хімічні сполуки, в яких вміст основної речовини практично дорівнює 100 % (NaCl, K₂Cr₂O₇, KIO₃, Ma₂C₂O₄ і ін.);

– усі хімічні та фізико-хімічні вимірювання є непрямими, бо здійснюється вимірювання не кількості частин, а величин, пропорційних до кількості, наприклад, маси, об'єму витраченого титранту, імітансу, кількості електрики, інших фізичних величин;

– відзначається взаємний вплив складових багатокомпонентних сумішей, що призводить до накладання аналітичних сигналів декількох складників, а отже, є проблема щодо створення єдиного стандартного зразка на задану компоненту без урахування решти складових аналізованого зразка.

Під час визначення складу речовин виникають похибки, які мають різне походження та характер прояву. Перед тим, як класифікувати похибки, доцільно розглянути причини їхнього виникнення.

Одним з джерел похибок є неоднорідність проби під час її підготовки до аналізу, що зумовлено недосконалістю подрібнення та вимішування матеріалу. Так, для твердих тіл неоднорідного складу відбір проби є особливо складним. Йому повинні передувати ретельне подрібнення і багаторазове перемішування зразків, бо вміст окремих компонентів у гетерогенній пробі може істотно відрізнятись від їхнього середнього вмісту у всій масі аналізованого зразка. Згідно з Бауле і Бенедетті-Піхлером [1] для двокомпонентної суміші (два мінерали, руда і порода тощо) середня відносна похибка пробовідбору e за першою компонентою (руда) дорівнює:

$$e = \frac{C \cdot r_1 \cdot r_2}{r^2} \cdot \sqrt{\frac{a^3 \cdot (100 \cdot r_1 - x \cdot \bar{r})}{q \cdot x}}, \quad (1)$$

де C – вміст компоненти, що визначається, %; a – середня довжина ребра куба під час подрібнення, см; q – маса проби, г; x – вміст руди в породі, %; r_1 , r_2 , \bar{r} – густина руди, порожньої породи та проби відповідно, г/см³.

Подібні високі вимоги ставляться і до відбору проб під час аналізу рідин і суспензій.

Не менш важливим етапом у ФХВ є переведення проби у форму, що є найприйнятнішою для аналізу. До цього етапу можна зарахувати операції попереднього збагачення (флотажія, магнітна сепарація) і подальшого хімічного оброблення (плавлення, розчинення, лукування, відпал, хлорування тощо), кожна з яких повинна здійснюватися з урахуванням можливих втрат і додаткового внесення визначуваної компоненти в аналізовану пробу. У ряді методів, наприклад, рентгенофлуоресцентному аналізі важливу роль відіграє стан поверхні аналізованих зразків. Щоб уникнути більших

помилоч, пов'язаних з ефектами розсіювання на мікротріщинах та інших неоднорідностях поверхневих шарів, необхідно вживати особливих заходів (полірування, травлення), що забезпечують уніфікацію умов вимірювання.

Дуже часто під час ФХВ необхідно розділити речовини методами осадження, електролізу, розподільної хроматографії, молекулярних сит. Проте жоден з цих методів не гарантує абсолютної чистоти окремих фракцій, що може призвести до заниження чи завищення кінцевого результату визначення кількості речовини. Існують методи (наприклад, атомна спектроскопія), які реалізуються без попереднього розділення проби. Однак тоді виникає інша проблема – необхідність розділення аналітичних сигналів, які відповідають основній компоненті досліджуваної суміші та супутнім компонентам. Варто звернути увагу ще й на заниження інформативного сигналу в результаті накладання двох протилежних ефектів у пробі. Наприклад, у спектральному атомно-емісійному аналізі значення інтенсивності випромінювання проби атомами, що переведені в збуджений стан високотемпературним джерелом, може бути заниженим внаслідок одночасного часткового поглинання цього випромінювання незбудженими атомами проби.

Одним з найуживаніших методичних прийомів у ФХВ є побудова номограм [2], тобто градувальних залежностей типу

$$y = f(C) = K \cdot C, \quad (2)$$

де y – аналітичний сигнал; C – концентрація компоненти, що визначається; K – коефіцієнт пропорційності між y та C .

Коефіцієнт пропорційності K інколи не є сталим і залежить від умов аналізу. Якщо номограма побудована в умовах, аналогічних до умов аналізу досліджуваної проби, то похибки переходу від Y до C є малими. Якщо немає достатньої апріорної інформації про склад досліджуваної речовини, побудова номограми здійснюється за чистими речовинами. У таких випадках отримують спотворення інтерполяції результатів аналізу згідно з номограмою, яке може бути викликане міжкомпонентним впливом чи іншими завадами попередніх етапів аналізу. Прояв похибок такого виду на завершальній стадії аналізу еквівалентний перенормуванню реальної номограми (рис.1)

$$Y' = D_c + K' \cdot c \quad (3)$$

на “ідеальну”

$$Y = K \cdot c, \quad (4)$$

де K' та K – чутливість аналізу для реальної та “ідеальної” номограм, $K' = \operatorname{tg} \alpha'$; $K = \operatorname{tg} \alpha$.

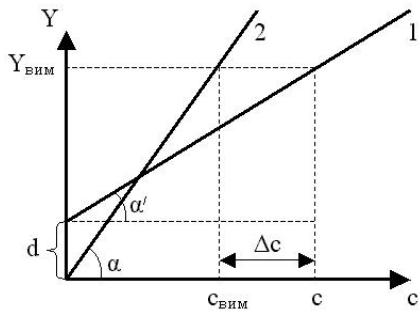


Рис. 1. Номограми під час реального (1) та ідеального (2) калібрування

Похибка перенормування Δc визначатиметься з такого виразу:

$$Dc = c_{\text{вим}} - c, \quad (5)$$

де
$$c_{\text{вим}} = \frac{d}{K} + \frac{K'}{K} \cdot c = a + b \cdot c, \quad (6)$$

Підставивши (6) у (5) і ввівши позначення

$$a = \frac{d}{K}, \quad (7)$$

$$b = \frac{K'}{K}, \quad (8)$$

отримаємо

$$\Delta c = c_{\text{вим}} - c = \frac{d}{K} + \left(\frac{K'}{K} - 1 \right) \cdot c = a + (b - 1) \cdot c. \quad (9)$$

Державні еталони України

№ з/п	Шифр еталона	Назва еталону	Метрологічні характеристики
1	ДЕТУ 05-01-2003	Державний первинний еталон одиниці молярної частки компонентів у газових середовищах	$1 \cdot 10^{-7} \div 99,99\%$ $S_B = (1 \div 2 \cdot 10^{-3})\%$ $\theta_B = (1 \div 2 \cdot 10^{-3})\%$
2	ДЕТУ 05-03-07	Державний первинний еталон рН	0-14 (0 °C ÷ 95 °C) $S = 0,001 \div 0,003$ $\Theta = 0,002 \div 0,005$ $U_p = 0,0034$
3	ДЕТУ 08-04-99	Державний еталон одиниці електричної напруги постійного струму у діапазоні від 1 до 180 кВ	$1 \div 180$ кВ $S = 5 \cdot 10^{-5}$ $\theta = 3 \cdot 10^{-4}$
4	ДЕТУ 08-05-99	Державний еталон одиниць електричної напруги змінного струму у діапазоні від 1 до $1,2 \cdot 330 / \sqrt{3}$ кВ і коефіцієнта масштабного перетворення електричної напруги на частоті 50 Гц	$1 \div 1,2 \cdot 330 / \sqrt{3}$ кВ $S = 0,5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-4}$ $\theta = 0,5 \cdot 10^{-3}$ $(1 \div 330 / \sqrt{3}) \cdot 10^3$ від 100/3 до 150 $S_f = 0,2 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-4}$; $S_\delta = 0,1 \div 1'$ $\theta_f = 0,5 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-4}$; $\theta_\delta = 0,5 \div 1,5'$
5	ДЕТУ 08-07-02	Державний еталон одиниць електричної напруги від 0,1 до 1000 В змінного струму у діапазоні частот від 20 Гц до 1 МГц	0,1-1000 В 20 Гц - 1 МГц $S = 0,4 \cdot 10^{-6} \div 1,3 \cdot 10^{-5}$ $\theta = 3,5 \cdot 10^{-6} \div 1,6 \cdot 10^{-4}$
6	ДЕТУ 08-06-01	Державний еталон одиниць електричної ємності і фактора втрат	$1 \cdot 10^{-3}$ пФ ÷ 100 мкФ $S_{\Sigma BC} \leq 1 \cdot 10^{-6}$; $\theta_{BC} \leq 2,5 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-5} \div 1,0$; $S_{\Sigma \text{втг}\delta} = (1 \cdot 10^{-6} \div 5 \cdot 10^{-5})$ $\theta_{\text{втг}\delta} = (1 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4})$
7	ДЕТУ 08-08-02	Державний еталон одиниць електричної потужності, енергії та коефіцієнта потужності	$1 \div 6000$ Вт; $S_B = (3 \cdot 10^{-6} \div 2 \cdot 10^{-5})$; $\theta_B = (4 \cdot 10^{-5} \div 1,7 \cdot 10^{-4})$; - 1 ÷ 1; $S = (2 \cdot 10^{-5} \div 1 \cdot 10^{-4})$; $\Theta = (1 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-4})$
8	ДЕТУ 05-02-04	Державний первинний еталон одиниці електролітичної провідності рідин	$1 \cdot 10^{-4} - 60$ См/м $S_B = 5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-2}\%$ $\Theta_B = 1 \cdot 10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-2}\%$

Під час ФХВ виникають також інструментальні похибки, пов'язані з формуванням, передаванням та реєструванням аналітичних сигналів у засобах вимірювань.

Технічний аспект метрологічного забезпечення ФХВ організує і веде Укрметртестстандарт. Для забезпечення єдності вимірювань фізико-хімічних величин в Україні Укрметртестстандарт створює і зберігає еталони одиниць фізико-хімічних величин, розробляє стандартні зразки складу та властивостей речовин і матеріалів, випробовує засоби вимірювань, розробляє та атестує методики виконання вимірювань, а також бере участь у міжнародних звіряннях державних еталонів, здійснює міжлабораторні порівняння результатів вимірювань. Сьогодні еталонну базу України у галузі ФХВ утворюють державні первинні та вихідні еталони (див. таблицю).

Первинні еталони, створення яких передбачено програмою розвитку еталонної бази [3], дають змогу підвищувати вірогідність результатів контролю, наприклад, рН під час виготовлення продуктів харчування та фармацевтичних виробів, електролітичної провідності в апаратах “штучна нирка” тощо. Треба зазначити, що іноді під час вимірювання фізико-хімічних величин результати вимірювання не простежуються до рівня еталонів. У такому разі єдність вимірювань забезпечується за допомогою стандартних зразків складу та властивостей речовин та матеріалів. До таких речовин можна зарахувати сільськогосподарську сировину, метали та стопи, нафтопродукцію. Тому в цій царині треба розпочати створення державних стандартних зразків. На найближчу перспективу Укрметртестстандарт планує створення:

- державного первинного еталона одиниці об'єму, маси, об'ємної та масової витрати гарячої води;
- державного первинного еталона одиниці відносної вологості газів;
- державного первинного еталона одиниці показника заломлення рідких та твердих речовин і матеріалів у видимій частині спектра.

Участь у міжнародній співпраці із забезпечення єдності фізико-хімічних вимірювань і взаємних звірювань еталонів, у розробленні та прийнятті міжнародних документів сприятиме подоланню технічних бар'єрів у торгівлі та адаптації метрологічної служби країни до створення глобальної системи вимірювань.

Вищенаведені результати аналізу причин виникнення похибок та закономірності фізико-хімічних

вимірювань стосувалися загальних питань. Але кожен вид ФХВ має певні особливості метрологічного та організаційного характеру. З метою демонстрації характерних особливостей ФХВ доцільно зупинитись на такому перспективному електрохімічному методі, як кондуктометрія. Вона ґрунтується на вимірюванні електропровідності (питомої провідності G), що пропорційна до концентрації компоненти, що визначається. До переваг цього методу треба зарахувати високу чутливість, достатньо високу точність ($0.1 \div 2\%$), простоту методик, доступність апаратури, можливість дослідження зафарбованих та мутних розчинів, а також автоматизацію аналізу. Вимірювання можуть здійснюватись на постійному та змінному струмі. Останні, своєю чергою, бувають низькочастотними (контактні – є контакт між електролітом та вхідним колом вимірювального приладу, $f < 10^5$ Гц) та високочастотними (безконтактні – відсутній контакт між електролітом та вхідним колом вимірювального приладу, $f > 10^5$ Гц). Вимірювання здійснюються за допомогою кондуктометричних комірок (рис. 2). Використовують електроди, виготовлені з платини, нержавіючої сталі. Результати вимірювань, очевидно, залежать від матеріалу електродів, тому їх треба правильно добирати і враховувати цей вплив.

Окрім того, у такому разі може існувати похибка внаслідок неповної адекватності схеми заміщення кондуктометричних комірок та самої досліджуваної речовини зокрема. Необхідно зауважити, що безконтактна кондуктометрія поступається контактній за точністю, але перевершує за чутливістю. Попри це, через відсутність контакту матеріалу електрода з досліджуванним середовищем безконтактні методи уможливають вимірювання в агресивних середовищах. До проблематики цього методу треба зарахувати низьку селективність, тобто неможливість розпізнавати різні типи іонів. Під час вимірювання визначається пропорція загального ефекту наявності всіх іонів, і деяких іонів окремо, наприклад, NaOH, HCl, NaCl, для яких питома провідність є порівняно високою. Ще одним вагомим недоліком у співвідношенні питомої провідності до концентрації є заниження показів питомої провідності у сильно концентрованих розчинах на відміну від помірно концентрованих (рис. 3). Це пояснюється виникненням ефекту міжіонної взаємодії, що призводить до зменшення швидкості руху іонів зі збільшенням концентрації розчину.

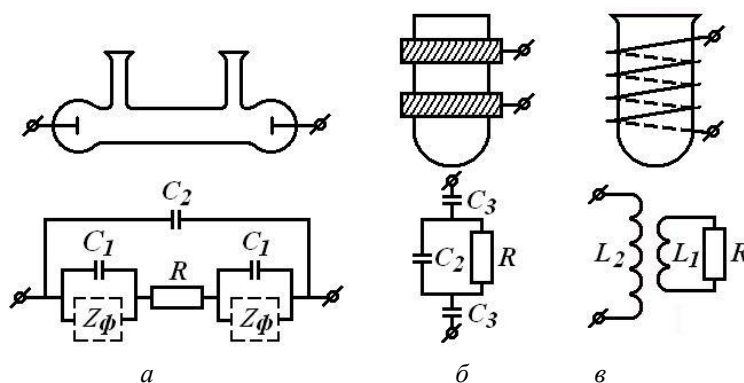


Рис. 2. Кондуктометричні комірки та їхні електричні схеми заміщення: а – контактна комірка; б – безконтактна ємнісна комірка; в – безконтактна індуктивна комірка; R – опір електроліту; C_1 – ємність подвійного електричного шару на межі електрод-електроліт; C_2 – ємність розчину; C_3 – ємність конденсатора, утвореного розчином, стінкою комірки і зовнішнім електродом; Z_ϕ – імпеданс Фарадея, пов’язаний з електрохімічною реакцією, що проходить на межі електрод-електроліт; L_1, L_2 – індуктивності електроліту та котушки

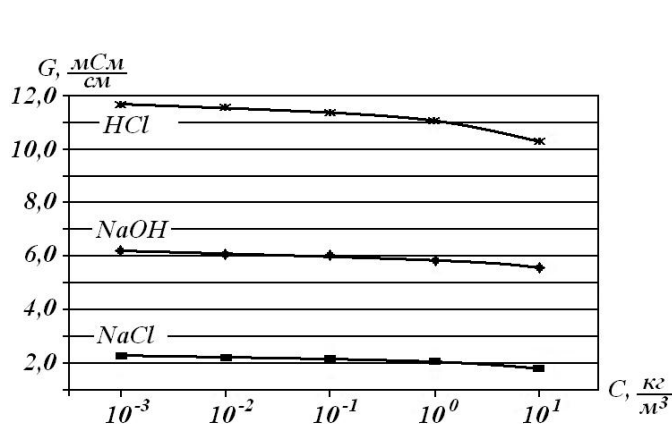


Рис.3. Залежність питомої провідності від концентрації для сильно концентрованих розчинів $\text{NaOH}, \text{HCl}, \text{NaCl}$

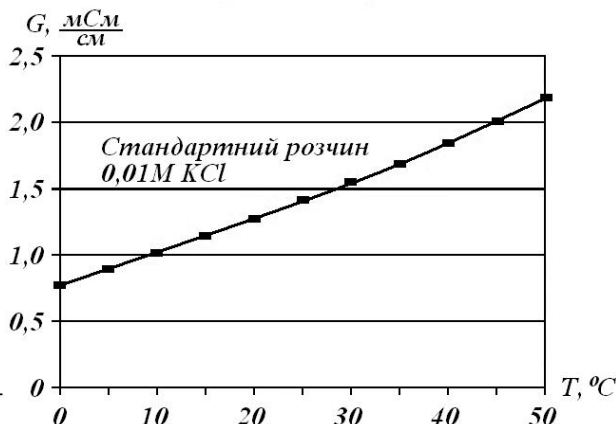


Рис. 4. Залежність питомої провідності KCl від температури

Питома провідність розчинів, а отже, швидкість руху іонів залежить від температури і цей вплив потрібно враховувати під час вимірювань (рис.4). Сучасні технології використовують мікропроцесор і відповідну таблицю, що містить інформацію про реакцію розчину на температуру. Температура розчину вимірюється, порівнюється з даними таблиці для отримання інформації про значення температурної компенсації.

Отже, відповідне метрологічне забезпечення ФХВ, аналіз причин виникнення похибок та порівняння отриманих критеріїв надійності та точності хімічних та фізико-хімічних вимірювань з встановленими вимогами дасть змогу формувати рекомендації щодо

пошуку та усунення окремих джерел похибок, до регулювання кількості паралельних проб, до зміни самої методики аналізу загалом чи частково і досягнення максимального ступеня оптимізації вимірювань складу речовин, що є запорукою адекватної оцінки їхньої якості.

1. Чариков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. – 168 с. 2. Бубела Т.З. Фізико-хімічні вимірювання. – Львів: Вид-во НУ “Львівська політехніка”, 2005. – 150 с. 3. Державна програма розвитку еталонної бази на 2006–2010 роки / Затверджена Постановою Кабінету Міністрів від 01.03.2006 № 228.