

Анализ погрешности результатов измерения концентрации примесей в растворах

*Г. В. Симонова¹**

¹ Сибирский государственный университет геосистем и технологий, г. Новосибирск, Российская Федерация

* e-mail: simgal@list.ru

Аннотация. В работе проведены исследования влияния концентрации примесей и условий проведения измерений на погрешность результатов измерений. Актуальность данной работы обусловлена необходимостью повышения достоверности результатов измерений в условиях ухудшения экологических показателей водных объектов и выявления случаев многократных превышений концентрацией загрязнителей предельно допустимых норм. Рассмотрен метод проведения измерений, и определены источники возможных погрешностей. Показано существенное влияние на погрешность результата определения концентрации загрязнителей как вида загрязнителя, так и процесса пробоподготовки для проведения исследований.

Ключевые слова: концентрация, загрязнитель, погрешность, пробоподготовка

Analysis of the error in the results of impurities concentration measurement in solutions

*G. V. Simonova¹**

¹ Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russian Federation

* e-mail: simgal@list.ru

Abstract. The paper studies the influence of impurity concentration and measurement conditions on the error of measurement results. The relevance of this work is due to the need to improve reliability of measurement results in conditions of deterioration of the environmental performance of water bodies and to identify cases of multiple excesses of maximum permissible standards by concentration of pollutants. The method of measurements is considered and the sources of possible errors are determined. A significant influence on the error of the result of determining the concentration of pollutants of both the type of pollutant and the process of sample preparation for research is shown.

Keywords: concentration, pollutant, margin of error, sample preparation

Введение

Метрологическое обеспечение деятельности в области охраны окружающей среды в настоящее время выполняет целый ряд задач, связанных с сохранением условий существования всего живого на Земле. К сожалению, состояние экосистемы мира все больше и больше подвергается воздействию различных факторов, в большинстве случаев обусловленных антропогенными процессами. Науке известно более 2,5 тысяч загрязнителей водных ресурсов. В данной работе для исследований были выбраны такие загрязнители, как медь, цинк и железо. По данным исследований аудиторско-консалтинговой сети FinExpertiza эти загряз-

нителем водных растворов являются наиболее распространенными химическими элементами, превышение концентраций которых наблюдается ежегодно [1]. Попадая в организм, тяжелые металлы и их соединения могут вызвать сильнейшую интоксикацию. Критическое накопление в организме данных веществ увеличивает риск развития у человека онкологических заболеваний, а также расстройств нервной системы.

Для решения большого количества научных задач, как в экологии, так и в других областях науки необходимо применение средств измерений и достоверность полученных с их помощью результатов измерений. В области химико-экологических измерений средства измерений необходимы для определения характеристик и параметров исследуемых материалов или примесей, что и определяет востребованность достоверности результатов измерений в исследованиях.

Методы и материалы

В настоящее время атомно-эмиссионная спектрометрия является наилучшим многоэлементным спектральным методом анализа, имеет высокую производительность, а также широкий спектр аналитических возможностей [2].

Для решения поставленных задач в данной работе использовался атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой 5110 ICP-OES, спектральный диапазон которого составляет от 167 нм до 785 нм, а относительное среднеквадратичное отклонение выходного сигнала составляет 1,5%, его технические и метрологические характеристики хорошо соответствуют требованиям для проведения измерений концентраций загрязнителей водных источников [3].

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой основан на измерении интенсивности излучения (эмиссии) возбужденных в аргоновой плазме атомов и ионов определяемого элемента. Интенсивность излучения зависит от значения массовой концентрации элементов в растворе анализируемой пробы [4].

Метрологические характеристики средства измерений подтверждены процедурой поверки, и прибор внесен в Федеральный государственный реестр средств измерений ФГИС Аршин. Данные о поверке можно найти по номеру свидетельства С-НН/16-05-2022/157146617 и заводскому номеру № МУ20441001 [5]. Общий вид атомно-эмиссионного спектрометра приведен на рис. 1.

В приоритетный перечень веществ, составляющий основу для оценки качества воды, входят неорганические аналиты (никель, кадмий, медь, цинк, железо, свинец и ртуть). Исследования проводились с целью обеспечения надежности результатов измерений на предельных значениях для этих веществ.

Методика определения концентрации примесей включает в себя получение градуировочных характеристик на основе эталонных концентраций аттестованных образцов. Градуировочные растворы каждого определяемого элемента должны охватывать весь рабочий диапазон измерений его массовой концентрации в пробах [6, 7].

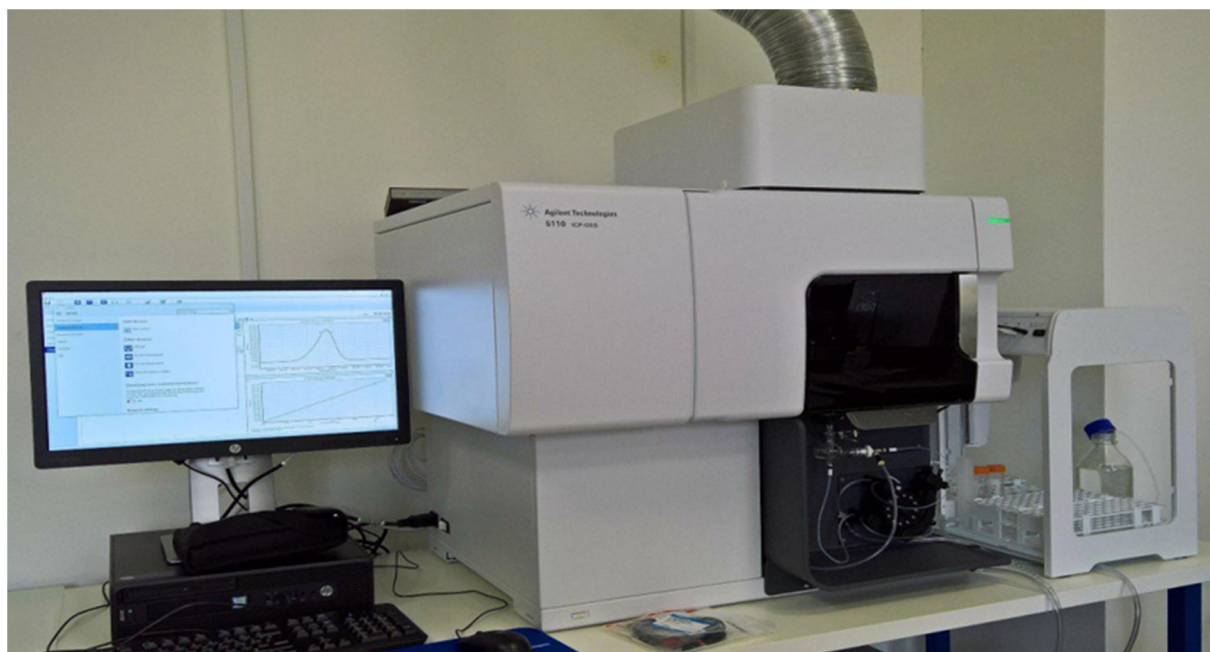


Рис. 1. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой 5110 ICP-OES

Серии градуировочных многокомпонентных растворов могут быть приготовлены из однокомпонентных или многокомпонентных стандартных растворов и аттестованных многоэлементных смесей [8, 9].

При осуществлении измерений используются мерные колбы и градуированные пипетки второго класса точности, дозаторы переменного объема с погрешностью не более 1,5%, лабораторные весы общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 210 г и погрешностью не более 0,75 мг, термостойкие колбы и стаканы.

Отбор проб для лабораторного анализа проводится в соответствии с требованиями стандарта, который устанавливает общие требования к отбору, подготовке, транспортировке и хранению проб воды, предназначенных для дальнейшего установления показателей ее состава. Специальное оборудование, которое применяется для отбора проб в соответствии с методикой [2].

В документе подчеркивается, что для максимально точных результатов анализа воды с момента отбора проб не должно пройти более 6 часов, и каждую из проб необходимо отобрать с интервалом от 15 до 20 мин на одном и том же участке в заранее приготовленные емкости объемом 1,5 л.

По методике выполнения измерений перед проведением исследований необходимо экспериментально установить соответствие полученных в результате измерений концентраций концентраций эталонных образцов для ожидаемых значений концентрации примесей. Для получения этой информации были проведены измерения концентраций загрязнителей разных проб воды по десять единичных определений в каждой серии. Аттестованный раствор выбирается адекватно содержанию элементов в рабочей пробе. (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики аттестованного раствора

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение, мг/дм ³	Погрешность аттестованного значения, мг/дм ³
Массовая концентрация ионов меди	0,080	0,013
Массовая концентрация ионов железа	0,160	0,022
Массовая концентрация ионов цинка	0,040	0,006

В табл. 2 приведено полученное значение концентрации эталонного раствора для исследуемых примесей.

Таблица 2

Определение концентрации примеси аттестованного раствора

Номер результата анализа	Экспериментально найденное значение меди X_d , мг/дм ³	Экспериментально найденное значение железа X_d , мг/дм ³	Экспериментально найденное значение цинка X_d , мг/дм ³
1	0,086	0,156	0,042
2	0,080	0,156	0,046
3	0,080	0,158	0,046
4	0,080	0,165	0,047
5	0,085	0,170	0,042
6	0,085	0,167	0,041
7	0,080	0,158	0,040
8	0,076	0,170	0,040
9	0,077	0,155	0,040
10	0,080	0,155	0,038
Среднее значение	0,081	0,161	0,042

Полученные средние значения концентраций для аттестованных растворов показали отклонение от аттестованного значения на величину, значительно меньшую установленных предельных значений, что говорит о высоком качестве измерений.

Для проведения исследований концентрации примесей и анализа полученных погрешностей были взяты пробы воды с разных мест реки Обь в пределах одного километра.

Статистические характеристики погрешности измерений определялись по результатам пяти единичных определений каждой пробы. Обработка результатов проводилась по стандартной методике обработки результатов многократных измерений [10, 11]. В табл. 3 приведены примеры определения концентрации и погрешности результатов измерений для разных примесей.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что значение абсолютной погрешности измерений заметно превышает погрешность измерений концентрации эталонных растворов, но практически одинаково для всех типов примеси, хотя значения их концентраций в исследуемых пробах существенно различно.

Таблица 3

Определение концентрации примеси исследуемого раствора

Номер результата анализа	Экспериментально найденное значение меди X_d , мг/дм ³	Экспериментально найденное значение железа X_d , мг/дм ³	Экспериментально найденное значение цинка X_d , мг/дм ³
1	2,538	5,118	3,029
2	2,537	5,116	3,026
3	2,533	5,115	3,028
4	2,534	5,116	3,024
5	2,534	5,114	3,025
Среднее значение	2,435	5,116	3,026
Погрешность	0,002	0,002	0,002

В табл. 4 приведен результат измерений концентрации этих же водных растворов, но с нарушениями условий пробоподготовки, в частности, увеличено время хранения проб более суток, что значительно превышает допустимые сроки хранения, но такая ситуация может возникать реально, в силу, например, загруженности операторов или большого количества исследуемого материала.

Таблица 4

Определение концентрации примеси исследуемого раствора с нарушениями

Номер результата анализа	Экспериментально найденное значение меди X_d , мг/дм ³	Экспериментально найденное значение железа X_d , мг/дм ³	Экспериментально найденное значение цинка X_d , мг/дм ³
1	2,736	5,862	3,629
2	2,738	5,866	3,636
3	2,764	5,875	3,620
4	2,792	5,873	3,628
5	2,752	5,870	3,640
Среднее значение	2,748	5,852	3,660
Погрешность	0,008	0,007	0,012

Из результатов табл. 4 видно, что заметно повысились значения определяемых концентраций, как и их погрешность, причем значения погрешности для разных примесей также стали различными.

Результаты

В результате проведенных исследований было показано, что статистическая погрешность определения концентрации эталонных растворов значительно меньше погрешности, допустимой для данного вида измерений. Погрешности измерения были получены. При проведении измерений концентрации загрязнителей рабочих проб полученная погрешность определения концентрации возрас- тала по сравнению с погрешностью концентрации эталонных растворов, но была значительно меньше допустимого предела и практически не отличалась для разных примесей.

При проведении определения концентрации загрязнителей в пробах с нарушенными сроками хранения выявлено заметное увеличение значения концентрации и повышение погрешности результата измерений.

Заключение

В настоящее время состояние окружающей природной среды является одной из ключевых социально-экономических проблем, прямо или косвенно затрагивающих интересы каждого человека. В соответствии с 42 статьей Конституции Российской Федерации каждый имеет право на благоприятную окружающую среду и достоверную информацию о ее состоянии. Такая информация может быть получена только в результате постоянного, систематического и возможно более полного наблюдения за происходящими в окружающей природной среде физическими, химическими, биологическими процессами, за уровнем загрязнения атмосферного воздуха, почв, водных объектов, последствиями его влияния на растительный и животный мир. Все воды подлежат охране от засорения и загрязнения [12–14].

В данной работе были измерены концентрации загрязнителей водных объектов и определены погрешности полученных результатов. Было выявлено наличие примесей всех трех исследуемых загрязнителей в исследуемых образцах.

Показано, что погрешность определения концентрации загрязнителей не превышает установленных требований и практически одинакова для всех типов загрязнителей, несмотря на значительные разницы их концентраций в растворах.

Выявлено также существенное искажение результатов измерений и повышение погрешности измерений при нарушении сроков хранения проб, предусмотренных методикой измерений. Полученные результаты показывают, что при проведении экологического мониторинга с целью определения примесей следует не только строго соблюдать методику проведения измерений, но правила пробоподготовки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Международная аудиторско-консалтинговая сеть FinExpertiza. Официальный сайт. – Текст: электронный. – URL: <https://finexpertiza.com> (дата обращения: 10.06.2022).
2. Галева, Э. И., Холин, К. В., Нефедьев, Е. С. Возможности атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Галева Э. И., К. В. Холин, Е. С. Нефедьев. – Текст: непосредственный // Вестник казанского технологического университета. – Казань: КНИТУ, 2013. – Т. 16, № 9. – С. 63–64.
3. ГОСТ 31861–2012. Вода. Общие требования к отбору проб: межгосударственный стандарт; введен 01.01.2014. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 36 с. – Текст: непосредственный.
4. МП 242-2099–2017. ГСИ. Спектрометры эмиссионные с индуктивно связанной плазмой 5110 ICP-OES: методика поверки; введен 10.03.2017 приказом директора ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2017. – 7 с. – Текст: непосредственный.
5. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений РОС-СТАНДАРТА Аршин. Официальный сайт. – Текст: электронный. – URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry> (дата обращения: 30.05.2022).

6. ПНДФ 14.1:2:4.135–98. Количественный химический анализ вод: методика; введен 25.06.1998. – Государственным комитетом РФ по охране окружающей среды, 1998. – 27 с. – Текст: непосредственный.
7. Особенности и применение атомно-абсорбционных спектрометров. – Текст: электронный – URL : <https://etdspb.ru/speaking-about-atomic-absorption-spectroskopy> (дата обращения: 28.05.2022).
8. Спектральный анализ. Эмиссионный спектральный анализ. – Текст: электронный. – URL: <https://infourok.ru/nauchno-issledovatel'skaya-rabota-spektralnyj-analiz-emissionnyj-spektralnyj-analiz> (дата обращения 20.05.2022).
9. Беляцкий, В. Н. Основы методов атомно-абсорбционной и атомно-эмиссионной спектроскопии: учебно-методическое пособие / В. Н. Беляцкий. – Минск, 2015. – 40 с. Текст: непосредственный.
10. ГОСТ Р 8.736–2011. ГСИ. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения: национальный стандарт Российской Федерации; введен 01.01.2013. – Москва : Стандартинформ, 2019. – 19 с. – Текст: непосредственный.
11. РМГ 29–2013. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения: рекомендации; введен 01.01.2015. – Москва: Стандартинформ, 2016. – 56 с. – Текст: непосредственный.
12. СанПиН 2.1.3684–21. Санитарно-эпидемиологические требования к водным объектам: нормативный документ: введен 26.06.2021. – Постановлением главного государственного врача РФ, 2021. – 67 с. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/573536177?ysclid=l3qtebdfk> (дата обращения: 27.05.2022). – Текст : электронный.
13. Российская Федерация. Законы. Об охране окружающей среды: Федеральный закон № 7-ФЗ: [принят Государственной Думой 20 декабря. 2001 г.: одобрен Советом Федерации 26 декабря. 2001 г.]. – Москва, 2001. – URL: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_34823 (дата обращения: 27.05.2022). – Текст: электронный.
14. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.

© Г. В. Симонова, 2022