

Разработка методики воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации висмута (III) в металлическом висмуте и его растворах методом кулонометрии с контролируемым потенциалом

Зыскин В. М., Собина А. В.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И.Менделеева»,
г. Екатеринбург, Россия, e-mail: zyskinvm@uniim.ru

Аннотация: Приведены результаты исследований по разработке методики воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации висмута (III) в металлическом висмуте и его растворах методом кулонометрии с контролируемым потенциалом на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019. Результаты работ могут быть использованы для производства стандартного образца (СО) состава висмута высокой чистоты и/или СО состава растворов ионов висмута (III) с прямой прослеживаемостью к ГЭТ 176-2019 для фармакопеи, металлургической и атомной промышленности.

Ключевые слова: ГЭТ 176, кулонометрия с контролируемым потенциалом, стандартный образец, висмут, прослеживаемость, стандартная неопределенность

Висмут и его соединения находят широкое применение в металлургической, химической и атомной промышленности, ядерной физике, в медицине и фармакопее. Сплавы висмута с кадмием, свинцом, цинком позволяют получить вещества с температурой плавления ниже 100 °С. Соединения висмута идут на получения магнитоэлектрических, высокотемпературных сегнетоэлектрических, термоэлектрических, сверхпроводящих материалов. Сплавы висмута с марганцем, хромом, индием или европием используются для производства высококачественных мощных и долговечных постоянных магнитов. Соединения с галлием, йодом, германием востребованы как детекторы ионизирующего излучения в приборах для компьютерной томографии, ядерной физики, геологии. В медицине соединения висмута входят в состав препаратов, применяющихся для лечения желудочно-кишечного тракта, онкологических заболеваний; антисептиков, ранозаживляющих средств; контрастного вещества для рентгеноскопии. Препараты, содержащие органические соединения висмута, относятся к числу немногих средств, эффективных против бактерии *Helicobacter pylori*, вызывающей язвенную болезнь желудка и двенадцатиперстной кишки.

Однако, несмотря на столь широкое применение висмута, в реестре стандартных образцов (СО) Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (ФИФ ОЕИ) практически отсутствуют СО состава металлического висмута, аттестованные по массовой доле основного компонента: у СО состава висмута марок Ви 00 – Ви 2 (ГСО 2732-83 – ГСО 2735-83) истек срок годности, а СО с метрологической прослеживаемостью представлены двумя образцами состава растворов ионов висмута (III) с аттестованным значением массовой концентрации 1 мг/см³ и с границами допускаемых значений относительной погрешности ±1,0 % (при P=0,95). Учитывая тот факт, что в медицинских препаратах содержание висмута в пересчете на сухое вещество может составлять 51 % (субгаллат висмута) и даже 72 % (субнитрат висмута), разработка СО состава висмута и/или его соединений, аттестованных по массовой доле основного компонента и обладающих свойством метрологической прослеживаемости, представляется актуальной задачей.

В 2021-22 годах в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» были проведены исследования неопределённости воспроизведения единиц массовой доли висмута в висмуте высокой чистоты и массовой концентрации висмута (III) (10 г/дм³ и 1 г/дм³) в растворах нитрата висмута на эталонной установке [1], реализующей метод кулонометрии с

контролируемым потенциалом в составе Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019, с целью последующей разработки и выпуска СО состава висмута высокой чистоты и состава растворов ионов висмута (III).

Раствор висмута (III) с концентрацией 10 г/дм³ был приготовлен гравиметрическим способом, путем растворения навески металлического висмута высокой чистоты в азотной кислоте особой чистоты по ГОСТ 11125-84, дополнительно очищенной перегонкой на вакуумной установке для низкокипящей перегонки кислот. Содержание примесных элементов в азотной кислоте контролировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Раствор с концентрацией 1 г/дм³ был приготовлен кратным разбавлением. Взвешивание навески висмута для растворения, а также алиquot приготовленных растворов проводили с учетом поправок на выталкивающую силу воздуха с использованием компаратора массы ССЕ-66 («Sartorius», Германия), класс точности I (специальный), дискретность отсчёта 0,000001 г. Измерение плотности полученных растворов висмута проводили с использованием анализатора плотности жидкостей DMA 4500M.

Массовые концентрации полученных растворов были рассчитаны по процедуре приготовления, а затем измерены на ГЭТ 176-2019.

В основе метода измерения висмута лежат реакции электрохимического восстановления ионов Bi^{3+} до Bi^0 на платиновой сетке при потенциале минус 150 мВ и электрохимического окисления Bi^0 до Bi^{3+} при потенциале +200 мВ в среде 0,25 М азотной кислоты.

Результаты измерений массовой доли висмута и концентраций приготовленных растворов приведены в табл.1.

Таблица 1. Результаты измерений массовой доли висмута в висмуте высокой чистоты и массовой концентрации висмута в растворах ионов висмута (III) с номинальной концентрацией 10 г/дм³ и 1 г/дм³, полученные на ГЭТ 176-2019 методом кулонометрии с контролируемым потенциалом

Номер пробы	Висмут высокой чистоты, $A = 99,95\%$	Раствор ионов висмута (III), $C_{рас.} = 10,002$ г/дм ³	Раствор ионов висмута (III), $C_{рас.} = 0,10062$ г/дм ³
	Массовая доля висмута, A , %	Массовая концентрация висмута, C , г/дм ³	
1	99,970	9,9907	1,0098
2	99,961	9,9963	1,0105
3	99,953	10,0088	1,0056
4	99,949	9,9944	1,0105
5	99,965	10,0036	1,0027
6	99,947	9,9880	1,0076
7	99,943	10,0072	1,0085
Среднее значение, \bar{A} , %	99,955	-	-
Среднее значение, \bar{C} , г/дм ³	-	9,9984	1,0079
Относительная стандартная неопределённость типа А, %	0,0038	0,031	0,108
Относительная стандартная неопределённость типа В, %	0,0063	0,006	0,006
Относительная суммарная стандартная неопределённость, %	0,0073	0,032	0,108
Относительная расширенная неопределённость ($k = 2$), %	0,015	0,06	0,22

Относительную стандартную неопределенность типа А измерения единиц массовой концентрации компонента оценивали как относительное среднее квадратическое отклонение результата измерений по 7 независимым измерениям. Относительную стандартную неопределенность типа В оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных взвешиванием пробы, измерением количества электричества, затраченного в процессе электролиза, определением коэффициента завершенности электрохимической реакции, молекулярной массы, константы Фарадея [2]. Также были уточнены составляющие неопределенности, связанные с электролитической ячейкой: влияние кислорода, примесей электролита, диффузии электролита в электролитические ключи.

По результатам исследований была разработана и утверждена Методика воспроизведения единицы массовой доли висмута в металлическом висмуте и массовой (молярной) концентрации висмута в растворах его солей методом кулонометрии с контролируемым потенциалом на ГЭТ 176 (МВ-26-ГЭТ-176-2021).

Проведенные исследования показали, что разработанная методика с использованием эталонной кулонометрической установки с контролируемым потенциалом в составе ГЭТ 176-2019 обеспечивает воспроизведение единицы массовой доли висмута в висмуте металлическом с относительной расширенной неопределенностью 0,015 %, массовой концентрации висмута (III) в растворах висмута в диапазоне от 1,00 до 10,00 г/дм³ с относительной расширенной неопределенностью (0,06 – 0,22) %. Использование разработанной методики позволит реализовать выпуск СО состава растворов ионов висмута (III) в диапазоне от 1,00 до 10,00 г/дм³ с относительной расширенной неопределенностью с учетом составляющих от неоднородности и нестабильности на уровне (0,2 – 0,4) %, обладающих прямой метрологической прослеживаемостью аттестованных значений СО к первичному эталону ГЭТ 176-2019.

ЛИТЕРАТУРА

1. Создание эталонной установки на основе кулонометрии с контролируемым потенциалом в рамках совершенствования Государственного первичного эталона ГЭТ 176 и ее измерительные возможности / В.М. Зыскин [и др.] // Стандартные образцы. 2016. № 2. С.44–54.
2. ГОСТ Р 54500.3–2011 / Руководство ИСО МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Ч. 3 Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ. 2012. 100 с.