

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА 0,1 М РАСТВОРА
БИХРОМАТА КАЛИЯ ГСО 10992-2017

© А. Ю. Шимолин, А. В. Собина

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»),
г. Екатеринбург, Российская Федерация
ORCID: 0000-0001-7288-8254, ResearcherID: Q-5745-2017
e-mail: alex-shimolin@uniim.ruПоступила в редакцию 20 апреля 2019 г., после доработки – 25 мая 2019 г.
Принята к публикации – 1 июня 2019 г.

В данной работе описаны ключевые этапы разработки и исследования высокоточного, обладающего метрологической прослеживаемостью стандартного образца состава раствора бихромата калия. Стандартный образец удобен для применения в качестве титранта для окислительно-восстановительного титрования, не требуют дополнительных операций по подготовке перед использованием. Метрологические характеристики СО установлены прямым первичным методом кулонометрического титрования с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 176. Интервал допускаемых аттестованных значений молярной концентрации бихромата калия в стандартном образце – от 0,098 моль/дм³ до 0,102 моль/дм³. Относительная расширенная неопределенность (при $k = 2$) аттестованного значения молярной концентрации бихромата калия составила 0,024%, относительные стандартные неопределенности от долговременной и кратковременной нестабильности составили 0,0044% каждая. Срок годности разработанного стандартного образца составляет 1 год при соблюдении условий хранения. В статье описана процедура измерений молярной концентрации бихромата калия, описано применяемое оборудование и представлен полный бюджет неопределенности. Разработанный стандартный образец внесен в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов под номером ГСО 10992–2017 и может быть использован для передачи единицы массовой (молярной) концентрации компонента стандартным образцам и химическим реактивам по реакции окисления-восстановления; поверки, калибровки СИ, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа; градуировки СИ; аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах.

Ключевые слова: кулонометрия, кулонометрическое титрование, титриметрия, ГЭТ 176, раствор бихромата калия, стандартный образец, неопределенность аттестованного значения, калий двуххромовокислый, прослеживаемость

Ссылка при цитировании:Шимолин А. Ю., Собина А. В. Разработка стандартного образца состава 0,1 М раствора бихромата калия ГСО 10992–2017 // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 2. С. 39–50. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-39-50>.**For citation:**Shimolin A. Yu., Sobina A. V. Development of a reference material for the composition of 0.1 m potassium dichromate solution. Certified reference material GSO 10992–2017. Reference materials. 2019; 15 (2): 39–50. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-39-50> (In Russ.).

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer.

DEVELOPMENT OF A REFERENCE MATERIAL FOR THE COMPOSITION OF 0.1 M POTASSIUM DICHROMATE SOLUTION. CERTIFIED REFERENCE MATERIAL GSO 10992-2017

© Alexander Yu. Shimolin, Alena V. Sobina

Ural Research Institute for Metrology (FGUP UNIIM), Ekaterinburg, Russia

e-mail: alex-shimolin@uniim.ru

ORCID: 0000-0001-7288-8254, ResearcherID: Q-5745-2017

Received – 20 April, 2019. Revised – 25 May, 2019.

Accepted for publication – 1 June, 2019.

This paper describes key stages in the development and investigation of a high-precision certified reference material (CRM) for the composition of potassium dichromate solution. The proposed reference material (RM) exhibits metrological traceability to the units of the International System of Units (SI). Not requiring additional preparation before use, the CRM is convenient for use as a titrant in redox titration.

The metrological characteristics of the developed CRM were determined by the direct primary method of coulometric titration using the State Primary Standard GET 176. The interval of permissible certified values of the molar concentration of potassium dichromate in the CRM under study is found to vary from 0.098 mol/dm³ to 0.102 mol/dm³. The relative expanded uncertainty ($k = 2$) of the certified value of potassium dichromate molar concentration is calculated to be 0.024%, with relative standard uncertainties caused by long-term and short-term instability each being equal to 0.0044%. The shelf life of the developed CRM is found to be 1 year, provided that storage conditions are ensured. A procedure for measuring the molar concentration of potassium dichromate is described, along with the equipment used. A comprehensive uncertainty budget for the measurements is assembled.

The developed CRM is included into the State Register of Certified Reference Materials under the number GSO 10992-2017. The CRM can be used for transferring the mass (molar) concentration unit of a component to RMs and chemical reagents via oxidation-reduction reactions; the verification and calibration of measuring instruments (MI), as well as control of metrological characteristics during MI trials including type approval; MI graduation; validation of measurement procedures; control of measurement results when determining the mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of components in liquid and solid substances and materials.

Keywords: coulometry, coulometric titration, titrimetry, state primary standard, GET 176, potassium dichromate solution, reference material, certified value uncertainty, potassium dichromate, traceability

Используемые в статье сокращения

ГЭТ 176 – Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2017
СО – стандартный образец
СИ – средство измерений
МБМВ – Международное бюро мер и весов
СМС – калибровочные и измерительные возможности (база данных)

Abbreviations used in the article

GET 176 – State primary standard of units of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of components in liquid and solid substances and materials based on coulometry GET 176-2017
RM – reference material
MI – measuring instrument
BIPM – Bureau International des Poids et Mesures – International Bureau of Weights and Measures
CMC – calibration and measurement capabilities

Введение

Благодаря высокой стабильности, в том числе в водных растворах, и ярко выраженным окислительным свойствам бихромат калия является распространенным установочным веществом в титриметрии и ши-

роко используется в мировой лабораторной практике в качестве титранта для определения большинства восстановителей. При наличии задачи достижения наибольшей точности и обеспечения метрологической прослеживаемости к системе СИ титранты на основе

бихромата калия готовят из стандартных образцов состава бихромата калия, аттестованных первичным методом кулонометрического титрования [1] в национальных метрологических институтах [2]. В России для этих целей разработан и применяется стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215–81¹, аттестованный методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176² [3]. Правильность результатов измерений массовой доли основного компонента в бихромате калия, получаемых на ГЭТ 176, подтверждена двухсторонними [4] и ключевыми [5] международными сличениями. В базе данных измерительных и калибровочных возможностей Международного Бюро мер и весов (МБМВ) имеется соответствующая строка (СМС line)³. Однако дальнейшие этапы передачи единицы от ГСО 2215–81 к стандартным образцам, химическим реактивам и их растворам, такие как сушка твердого вещества до постоянной массы, приготовление титрантов нужной концентрации, калибровка мерной посуды и др., содержат в себе ряд факторов, способных негативно сказаться на правильности результатов измерений при отсутствии у лаборатории необходимых навыков или опыта. В целях исключения или минимизации негативного воздействия перечисленных факторов, при контроле правильности результатов измерений лабораториям удобно использовать готовый раствор титранта. Так, в свободной продаже на мировом рынке присутствуют и доступны лабораториям приготовленные растворы с известной концентрацией бихромата калия для классического объемного титрования, прослеживаемые к стандартным образцам бихромата калия производства национальных метрологических институтов, например Carl Roth GmbH⁴ и Sigma-Aldrich⁵. Данные растворы удобны

для применения, но имеют расширенную неопределенность (при $k=2$) аттестованных значений (0,2–0,3)%, что в ряде случаев превышает целевую неопределенность результатов измерений титриметрическим методом.

В отечественной практике широкое применение нашли стандарт-титры бихромата калия, выпускаемые в виде стеклянных ампул, содержащих точную навеску бихромата калия и требующих разбавления дистиллированной водой в мерной колбе, вместимостью 1 л. Например, Стандарт-титр Калий двуххромовокислый ТУ6, выпускаемый Уральским заводом химической продукции (г. В. Пышма). После приготовления лаборант получает раствор бихромата калия с титром (0,100±0,001) моль-экв/дм³. В 2000-х гг. были разработаны стандартные образцы состава титрантов, являющиеся более точными аналогами стандарт-титров (относительная погрешность концентрации бихромата калия в растворе ±0,3%) [6]. Приготавливаемые таким способом растворы бихромата калия по-прежнему обладают недостаточными для высокоточных измерений метрологическими характеристиками и требуют предварительного приготовления лабораторией.

Для решения задачи обеспечения испытательных лабораторий готовым раствором титранта бихромата калия, обладающего высокими метрологическими характеристиками (на порядок более точных приведенных в обзоре аналогов) и прослеживаемостью к единицам СИ, был разработан стандартный образец состава раствора бихромата калия, не требующий большинства дополнительных операций по приготовлению в условиях испытательной лаборатории, и сопоставимый по точности со стандартным образцом ГСО 2215–81.

Разработанный стандартный образец состава раствора бихромата калия стал вторым после раствора соляной кислоты [7] в линейке высокоточных стандартных образцов состава растворов чистых химических веществ, выпущенных ФГУП «УНИИМ» и аттестованным методом кулонометрического титрования с применением ГЭТ 176.

Методология измерений

Разработку стандартного образца проводили с применением Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176. Количественное определение бихромата калия при этом выполняли методом кулонометрического титрования бихромат-ионов электрогенерированными

¹ ГСО 2215-81 Стандартный образец состава калия двуххромовокислого (Бихромата калия) 1-го разряда // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393979>

² ГЭТ 176-2017 ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии // // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397860>

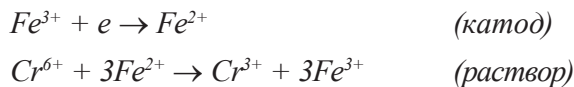
³ Calibration and Measurement Capabilities. Amount of substance, High purity chemicals, Russian Federation. Available at: https://kcdb.bipm.org/appendixC/QM/RU/QM_RU_1.pdf

⁴ CAS No.7778-50-9 Potassium dichromate solution. Available at: https://www.carlroth.com/en/en/Chemicals/A-Z-Chemicals/P/Potassium-dichromate-solution-%280%2C1-N%29/Potassium-dichromate-solution/p/000000010000965500020023_en

⁵ Potassium dichromate solution. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/109118?lang=en®ion=RU>

⁶ Электронный каталог продукции ООО «Химреактив» <http://himreactiv.com/catalog/20799/>

на платиновом катоде ионами двухвалентного железа из раствора трехвалентного железа [8]. При этом протекали реакции:



Массу прореагировавшего бихромата калия определяли по количеству электричества, прошедшего через раствор от начала титрования до достижения точки конца титрования (ТКТ), согласно закону Фарадея

$$m = \frac{M \cdot Q}{z \cdot F}, \quad (1)$$

где m – масса определяемого вещества, г;

M – молекулярная масса определяемого вещества, для бихромата калия равная 294,1818 г/моль [9];

Q – количество электричества, затраченного на генерацию титранта, Кл;

z – число электронов, участвующих в реакции ($z=6$);

F – постоянная Фарадея, принятая равной 96485,33289 Кл/моль [10].

Основное уравнение реакции при определении молярной концентрации бихромата калия на ГЭТ 176 при этом имеет вид

$$C_{\text{мол}} = \frac{1000\rho \cdot U / R \cdot t}{z \cdot F \cdot m}, \quad (2)$$

где ρ – плотность исследуемого раствора, г/см³;

U – напряжение генераторного электрического тока, В;

R – стандартное измерительное сопротивление, Ом;

t – время генерирования, с.

Применяемое оборудование и реактивы

Схема установки, реализующей метод кулонометрического титрования, и основное применяемое оборудование соответствуют [11] и представлено на рис. 1.

Генераторный ток подавали с прецизионного высокостабильного источника тока (CS) П-300 (УНИИМ,

Россия) на кулонометрическую ячейку (Cell). Силу тока контролировали по падению напряжения на термостатированном с помощью термостата (C) NanoTherm3 ($\pm 0,1$ °C, ThermoTek, США) эталонном резисторе (R) VFZP (10 Ом, Vishay Precision Group, США) с помощью прецизионного мультиметра (V) 34470A (Keysight Technologies, США). Время генерирования тока контролировали синхронизированным частотомером (T) 53131A (Agilent Technologies, США). В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали две платиновые сетки с площадью поверхности ~ 80 см². Система биамперметрической индикации точки конца титрования представлена в виде модуля индикаторного тока (ICM) МИТ (УНИИМ, Россия), включающего в себя источник постоянного электрического напряжения (+/-) и вспомогательный резистор (r), номиналом 1 МОм, а также анализатора жидкости (E) «Эксперт-001-1» (Эконикс-Эксперт, Россия) и двух платиновых игольчатых электродов, запаянных в один корпус.

Массу навесок раствора бихромата калия определяли на электронных лабораторных весах CP225D (Sartorius, Германия) с учетом поправки на выталкивающую силу воздуха [12].

Для измерений применяли двухкамерную кулонометрическую ячейку вертикального типа. Схема ячейки приведена на рис. 2.

В качестве рабочего электролита применяли 0,4М раствор железомонийных квасцов в 2М растворе серной кислоты (далее – католит). В качестве электролита вспомогательной камеры применяли 2М раствор серной кислоты (далее – анолит). Пространства катодной и анодной камеры надежно разделили электропроницаемой микропористой стеклянной перегородкой.

В качестве исходного материала СО использовали раствор перекристаллизованного химического реактива бихромата калия, квалификации «х.ч.» по ГОСТ 4220-75 [13], с концентрацией 0,1 моль/дм³

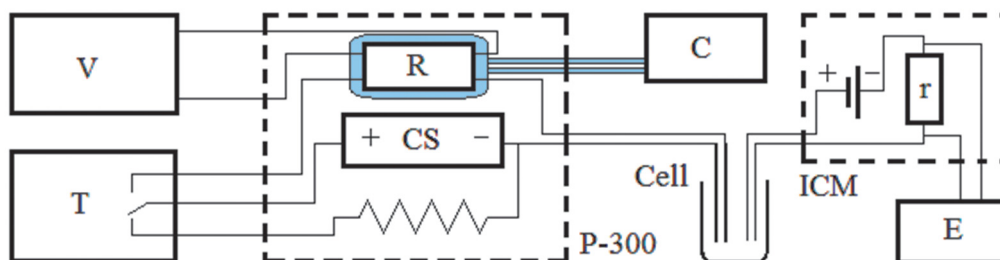


Рис. 1. Схема установки, реализующей метод кулонометрического титрования ГЭТ 176

Fig. 1. Installation for the coulometric titration method GET 176 realization

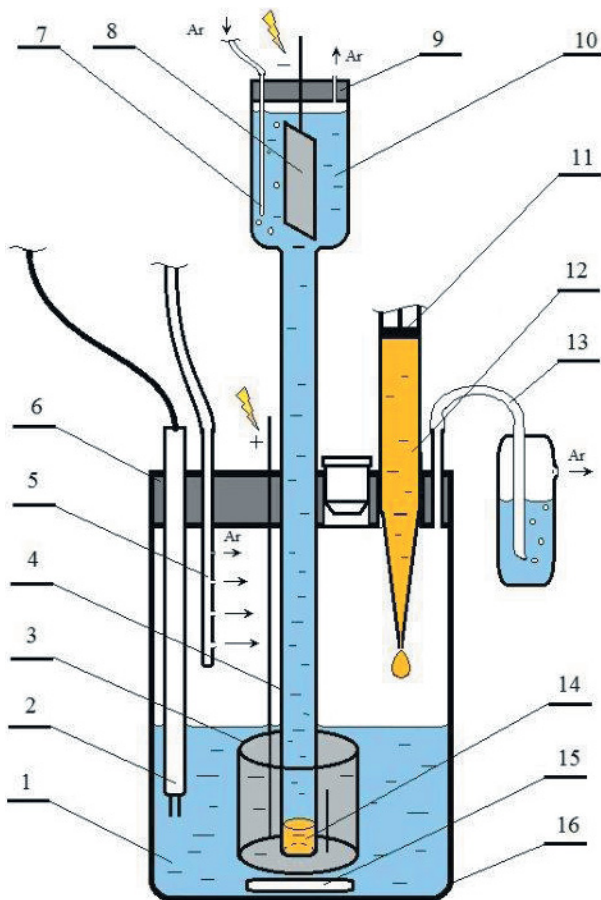


Рис. 2. Схема кулометрической ячейки.

1 – катодит; 2 – индикаторные электроды; 3 – генераторный электрод; 4 – вспомогательная камера; 5 – распределитель потока аргона; 6 – крышка ячейки; 7 – барботер вспомогательной камеры; 8 – вспомогательный электрод; 9 – крышка вспомогательной камеры; 10 – анолит; 11 – система ввода жидкой пробы с обратной связью; 12 – жидкая проба ($K_2Cr_2O_7$); 13 – газоотводящая трубка с гидрозатвором; 14 – мембрана; 15 – магнитный мешалник; 16 – рабочая камера

Fig. 2. The scheme of the coulometric cell

1 – catholyte; 2 – indicating electrodes; 3 – generating electrode; 4 – auxiliary chamber; 5 – argon flow distributor; 6 – cell cover; 7 – auxiliary chamber bubbler; 8 – auxiliary electrode; 9 – auxiliary chamber cover; 10 – anolyte; 11 – injection system for a liquid sample with feedback; 12 – liquid sample ($K_2Cr_2O_7$); 13 – gas vent with a hydraulic lock; 14 – membrane; 15 – magnetic stir bar; 16 – working chamber

в деионизированной воде с удельной электрической проводимостью не более $1 \cdot 10^{-5}$ См/м.

Процедура измерений

В рабочую камеру заливали 100 см^3 католита. Плотнo закрывали крышку, помещали в ячейку вспомо-

гательную камеру, электроды, магнитный мешалник, газоотводящую трубку с гидрозатвором согласно схеме рис. 2 и барботер (на рис. 2 не показан, устанавливается взамен распределителя потока аргона). Проверили ячейку на герметичность. Во вспомогательную камеру заливали 100 см^3 анолита, погружали вспомогательный электрод и барботер вспомогательной камеры. Включали магнитную мешалку. Не менее часа ячейку продували аргоном высокой чистоты, пропускали газ через электролит. Затем заменяли барботер на газораспределительную трубку и на протяжении всего измерения газ пропускали над раствором (расход газа не менее $100 \text{ см}^3/\text{мин}$).

Предгенерацию проводили током 1 мА импульсами по 10 секунд. Для этого после продувки в рабочую камеру вносили 20 мг 0,1М раствора бихромата калия и генерировали электричество импульсами по 20 секунд до начала изменения индикаторного сигнала. Затем проводили дотитровку не менее чем шестью импульсами по 4 секунды. С помощью программного обеспечения регистрировали значения напряжения генераторного тока, времени протекания импульсов тока и индикаторного сигнала (U_{ind}). По полученным данным строили линейные зависимости $U_{ind} = f(t)$ для горизонтальной и наклонной областей графика. Затем рассчитывали точку начала титрования как точку пересечения графиков двух линейных функций. Типичная кривая предварительного титрования приведена на рис. 3.

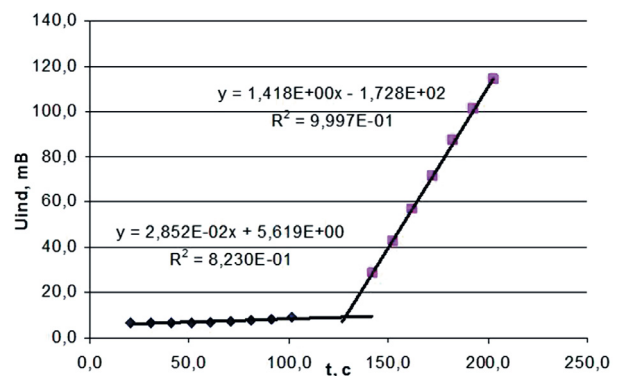


Рис. 3. Типичная кривая предварительного/заключительного титрования

Fig. 3. A typical preliminary/final titration curve

Основное генерирование проводили током 160 мА. Навеску около 2,6 г 0,1М бихромата калия равномерно, капля за каплей, вносили в ячейку на протяжении всего времени генерирования, продолжительность которого составляла около 1000 с. При этом время генерирова-

ния рассчитывали таким образом, чтобы 0,1% бихромата калия оставалось недотитрованным. Массу навески определяли по разности двух взвешиваний до введения пробы и после.

После завершения основного генерирования начинали процесс дотитровки избытка бихромата калия аналогичным предгенерации образом.

Обработка результатов измерений

За аттестованное значение СО было принято среднее арифметическое значение девяти результатов измерений молярной концентрации бихромата калия в СО, представленных в табл. 1.

Оценку характеристик неопределенности результатов измерений проводили в соответствии с требованиями [14]. Стандартную неопределенность типа А оценивали как среднее квадратическое отклонение среднеарифметического значения результатов измерений молярной концентрации бихромата калия по формуле

$$u_A = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (C_{\text{мол.}i} - \bar{C}_{\text{мол.}})^2}, \quad (3)$$

где $C_{\text{мол.}i}$ – i -й результат измерений выходной величины, моль/дм³;

$\bar{C}_{\text{мол.}}$ – среднее арифметическое значение выходной величины по серии из n измерений, рассчитываемое по формуле

$$\bar{C}_{\text{мол.}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_{\text{мол.}i}. \quad (4)$$

Стандартную неопределенность типа В оценивали как композицию стандартных неопределенностей

от применяемых средств измерений, справочных данных [9] и [10] и от влияющих химических факторов (влияния кислорода, диффузии определяемого компонента во вспомогательную камеру ячейки, наличия электроактивных примесей в электролите) по общей формуле

$$u_B = \sqrt{\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right)^2 \cdot u^2(x_j)} = \sqrt{\sum_{j=1}^l c^2(x_j) \cdot u^2(x_j)} \quad (5)$$

где x_j – оценка j -ой входной величины, вносящей вклад в стандартную определенность, оцениваемую по типу В;

$u(x_j)$ – стандартная неопределенность оценки j -ой входной величины;

$c(x_j)$ – коэффициенты чувствительности, описывающие изменение выходной величины при изменении j -й входной величины. Коэффициенты чувствительности $c(x_j)$ для каждой входной величины x_j , вносящей вклад в u_B , определяли как частные производные основного уравнения измерений.

Оценка нестабильности материала СО

В современной практике производства стандартных образцов веществ и материалов, согласно ISO Guide 35 [15], различают две характеристики нестабильности СО: кратковременную и долговременную. Для стандартных образцов состава растворов чистых химических веществ обе эти характеристики обусловлены различными факторами: химическими и физическими (например, адсорбция) процессами, протекающими в растворе, герметичностью упаковки, характеристиками проницаемости материала бутылей, временем воздействия потенциально опасных факторов, таких как температура, ультрафиолет и др. Оценить воздействие всех состав-

Таблица 1. Результаты измерений молярной концентрации бихромата калия

Table 1. Potassium dichromate molar concentration measurement results

№	Результат измерений, моль/дм ³	Среднее арифметическое значение результатов измерений, моль/дм ³	Относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений, %
1	0,100502	0,100509	0,0085
2	0,100516		
3	0,100489		
4	0,100477		
5	0,100489		
6	0,100488		
7	0,100538		
8	0,100545		
9	0,100536		

ляющих факторов по отдельности затруднительно, поэтому оценку стабильности СО проводят эмпирическим путем для каждого конкретного типа СО и применяемого вида упаковки. Значение стандартной неопределенности от нестабильности в этом случае выражается через стандартное отклонение коэффициента линейной зависимости результата измерений от времени и учитывается при назначении годности экземпляра СО.

Долговременную стабильность СО состава раствора бихромата калия оценивали методом ускоренного старения по алгоритму, приведенному в п. 5.3 Р 50.2.058-2007 «Рекомендации по метрологии. Государственная система обеспечения единства измерений. Оценка неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов» [16].

Температуру старения установили на уровне $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ (предельная температура плавления изолирующего парафина марки П-2 составляет 65°C согласно ГОСТ 23683–89 «Парафины нефтяные твердые. Технические условия») [17].

Результаты исследования неопределенности от долговременной нестабильности приведены в табл. 2.

После выполнения всех измерений оценили стандартное отклонение повторяемости S_r

$$s_r = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{d^2}{2}} = 0,0003731. \quad (6)$$

Предположили следующую линейную модель изменения аттестуемой характеристики D в момент времени t

$$D = at, \quad (7)$$

где a – скорость изменения значений аттестуемой характеристики результата в условиях промежуточной прецизионности.

Оцененное по результатам измерений изменение аттестуемой характеристики D_i в момент времени t_i представили в виде

$$D_i = at_i + \varepsilon_i, \quad (8)$$

где ε_i – отклонение i -го результата измерения в условиях промежуточной прецизионности.

Определили коэффициент a в уравнении (8) по полученным значениям D_i методом наименьших квадратов по формуле

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n D_i t_i}{\sum_{i=1}^n t_i^2} = -0,0000464. \quad (9)$$

Определили стандартное отклонение коэффициента a , s_a , по формуле

$$s_a = \sqrt{\frac{s_r^2}{\sum_{i=1}^n t_i^2}} = 0,00001194. \quad (10)$$

Стандартную неопределенность от нестабильности, u_{stab} , в момент времени t (1 год) оценили по формуле

$$u_{stab} = s_a t = 4,4 \cdot 10^{-6} (0,0044\%). \quad (11)$$

Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности за 1 год составила 0,0044%.

Кратковременную стабильность материала СО исследовали на материале СО состава раствора бихромата калия во время исследования долговременной стабильности. Стандартную неопределенность от кратковременной нестабильности материала приняли численно равной стандартной неопределенности от долговременной нестабильности материала СО, так как предельные критические условия, допустимые при транспортировке образца, соответствуют предельной температуре сохранения целостности упаковки 60°C .

Таблица 2. Результаты исследования неопределенности от долговременной нестабильности
Table 2. Evaluation of uncertainty induced by long-term instability for the CRM studied

Номер измерения, n	Время измерения, сут.	Результат измерения, x_{0i}	Результат измерения, x_i	Отклонение d_i	$di \cdot t_i$
1	0	0,100489	0,100477	-0,000011	0
2	6	0,100532	0,100489	-0,000043	-0,000246
3	11	0,100903	0,100488	-0,000415	-0,00473
4	17	0,101203	0,100538	-0,000665	-0,011385
5	23	0,101814	0,100545	-0,001269	-0,028947

Бюджет неопределенности

Бюджет неопределенности при установлении аттестованного значения C_0 состава раствора бихромата калия приведен в табл. 3.

Границы относительной погрешности оценивали по алгоритму, приведенному в ГОСТ 8.736-2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы

Таблица 3. Бюджет неопределенности при установлении аттестованного значения C_0 состава раствора бихромата калия

Table 3. Uncertainty budget for the establishment of the CRM certified values for the composition of potassium dichromate solution

Тип	Характеристика	Величина		Неопределенность		Распределение	Козф. чувствительности		Вклад в u_B	
		x_i	ед.	u_i	ед.		c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
A	повторяемость	0,100509	%	0,000008	моль/дм ³	N	1	1	$8,53 \cdot 10^{-6}$	(моль/дм ³)
B	U_1	0,008450	B	$7,47 \cdot 10^{-5}$	B	R	$4,61 \cdot 10^{-6}$	(моль/дм ³)/B	$3,44 \cdot 10^{-10}$	(моль/дм ³)
B	t'_1	202,8112	с	$1,12 \cdot 10^{-4}$	с	R	$5,65 \cdot 10^{-10}$	(моль/дм ³)/с	$6,32 \cdot 10^{-14}$	(моль/дм ³)
B	t_1	133,8963	с	$6,61 \cdot 10^{-5}$	с	R	$-5,65 \cdot 10^{-10}$	(моль/дм ³)/с	$3,74 \cdot 10^{-14}$	(моль/дм ³)
B	U_2	1,600249	B	$5,85 \cdot 10^{-4}$	B	R	$6,27 \cdot 10^{-5}$	(моль/дм ³)/B	$3,67 \cdot 10^{-8}$	(моль/дм ³)
B	t_2	937,9749	с	$9,00 \cdot 10^{-5}$	с	R	$1,07 \cdot 10^{-7}$	(моль/дм ³)/с	$9,63 \cdot 10^{-12}$	(моль/дм ³)
B	U_3	0,007947	B	$7,28 \cdot 10^{-5}$	B	R	$7,82 \cdot 10^{-6}$	(моль/дм ³)/B	$5,70 \cdot 10^{-10}$	(моль/дм ³)
B	t_3	116,9748	с	$7,07 \cdot 10^{-5}$	с	R	$5,32 \cdot 10^{-10}$	(моль/дм ³)/с	$3,76 \cdot 10^{-14}$	(моль/дм ³)
B	m	2,629851	г	$1,44 \cdot 10^{-4}$	г	R	$3,82 \cdot 10^{-2}$	(моль/дм ³)/г	$5,51 \cdot 10^{-6}$	(моль/дм ³)
B	R	10,001409	Ом	$5,00 \cdot 10^{-6}$	Ом	R	$-1,00 \cdot 10^{-2}$	(моль/дм ³)/Ом	$5,02 \cdot 10^{-8}$	(моль/дм ³)
B	ρ	1,018394	г/см ³	$8,53 \cdot 10^{-6}$	г/см ³	R	$9,87 \cdot 10^{-2}$	(моль/дм ³)/(г/см ³)	$8,42 \cdot 10^{-7}$	(моль/дм ³)
B	n	6	–	0	–	R	–	(моль/дм ³)	–	(моль/дм ³)
B	F	96485,33289	С/моль	$5,90 \cdot 10^{-4}$	С/моль	N	$-1,04 \cdot 10^{-6}$	%(С/моль)	$6,15 \cdot 10^{-10}$	(моль/дм ³)
B	Диффузия	–	–	$1,12 \cdot 10^{-7}$	моль/дм ³	R	1	–	$1,12 \cdot 10^{-7}$	(моль/дм ³)
B	Чистота Ag (по O ₂)	–	–	$6,01 \cdot 10^{-12}$	моль/дм ³	R	1	–	$6,01 \cdot 10^{-12}$	(моль/дм ³)
B	Примеси	–	–	$1,64 \cdot 10^{-7}$	моль/дм ³	R	1	–	$1,64 \cdot 10^{-7}$	(моль/дм ³)
B	Герметичность (по O ₂)	–	–	$7,04 \cdot 10^{-7}$	–	R	1	–	$7,04 \cdot 10^{-7}$	(моль/дм ³)

Продолжение табл. 3
Table 3 continuation

Аттестованное значение, $A, C_{\text{мол}}$	0,100509	моль/ дм ³
Относительная стандартная неопределенность типа A, $u_{A0}, \%$	0,0085	
Относительная стандартная неопределенность типа B, $u_{B0}, \%$	0,0056	
Относительная стандартная неопределенность от характеристики, $u_{\text{char}}, \%$	0,0102	
Относительная стандартная неопределенность от нестабильности материала СО, $u_{\text{stab}}, \%$	0,0044	
Относительная стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности материала СО, $u_{s,\text{stab}}, \%$	0,0044	
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c, \%$	0,0119	
Относительная расширенная неопределенность, $U (k=2), \%$	0,024	
U_1 – значение напряжения при предварительном титровании, В; U_2 – значение напряжения при основном титровании, В; U_3 – значение напряжения при заключительном титровании, В; t'_1 – общее время предварительного титрования, с; t_1 – время, соответствующее точке конца предварительного титрования, с; t_2 – время основного титрования, с; t_3 – время, соответствующее точке конца заключительного титрования, с.		

обработки результатов измерений. Основные положения» [18], с учетом характеристик кратковременной и долговременной стабильности материала СО.

Метрологические характеристики СО приведены в табл. 4.

Значения относительной расширенной неопределенности ($k = 2$) и границы относительной погрешности аттестованного значения ($P = 0,95$) не превышают 0,05 %, что соответствует требованиям технического задания на разработку СО.

Заключение

В результате проведенных исследований был разработан, изготовлен и испытан стандартный образец

состава раствора бихромата калия (0,1 М $K_2Cr_2O_7$ СО УНИИМ), получивший номер в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов ГСО 10992–2017⁷. Стандартный образец предназначен для передачи единицы массовой (молярной) концентрации компонента стандартным образцам и химическим реактивам по реакции окисления-восстановления; поверки, калибровки СИ, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа; градуировки СИ; аттестации мето-

⁷ ГСО 10992–2017 Стандартный образец состава раствора бихромата калия (0,1 М $K_2Cr_2O_7$ СО УНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/389253>

Таблица 4. Метрологические характеристики СО состава раствора бихромата калия
Table 4. Metrological characteristics of the CRM for the composition of potassium dichromate solution

Аттестуемая характеристика СО	Аттестованное значение СО	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения ($k = 2$), %	Границы относительной погрешности аттестованного значения СО ($P = 0,95$), %
Молярная концентрация бихромата калия, моль/дм ³	0,100509	0,024	±0,026

дик измерений, контроля точности результатов измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах.

Стандартный образец упаковывается в пластиковые бутылки с завинчивающейся крышкой, которая дополнительно герметизирована парафином или термоусадочной трубкой. Внешний вид экземпляра СО объемом 250 см³ представлен на рис. 4.

Разработанный стандартный образец состава раствора бихромата калия является удобным инструментом для испытательных лабораторий. С его помощью осуществляется контроль процедуры приготовления титрантов для окислительно-восстановительного титрования, а также получение конечных результатов измерений содержания компонента в исследуемом веществе, существенно сокращающее время подготовки к измерениям.

Вклад соавторов

Шимолин А. Ю.: разработка концепции исследования, проведение измерений, выполнение вычислений, оформление документов об утверждении типа СО, написание разделов статьи.

Собина А. В.: разработка концепции исследования, организация исследования, методическая поддержка, написание разделов статьи.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



Рис. 4. Внешний вид экземпляра СО состава 0,1 М раствора бихромата калия

Fig. 4. A sample of the CRM for the composition of 0.1M potassium dichromate solution

ЛИТЕРАТУРА

1. Milton M. J. T., Quinn T. J. Primary methods for the measurement of amount of substance. *Metrologia*. 2001. Vol. 38. pp. 289–296. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/4/1>
2. Mariassy M., Pratt K. W., Spitzer P. Major Applications of Electrochemical Techniques at National Metrology Institutes // *Metrologia*, 2009. Vol. 46. № 3. pp. 199–213.
3. Terentiev G. I., Sobina A. V., Shimolin A. J., Zyskin V. M. Application of coulometric titration for the certification of primary reference materials of pure substances // *American journal of analytical chemistry*. 2014. № 5. pp. 559–565. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.59063>.
4. Coulometric determination of amount content of potassium dichromate for comparability assessment through a bilateral comparison / P. P. Borges et al. // *Proc. XX IMEKO World congress metrology for green growth*. Busan, 9–14 September 2012. (In Korea).

REFERENCES

1. Milton M. J.T., Quinn T. J. Primary methods for the measurement of amount of substance. *Metrologia*. 2001;38(4):289–296. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/4/1>
2. Mariassy M., Pratt K. W., Spitzer P. Major applications of electrochemical techniques at national metrology institutes. *Metrologia*. 2009;46(3):199–213. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/46/3/007>
3. Terentiev G. I., Sobina A. V., Shimolin A. J., Zyskin V. M. Application of coulometric titration for the certification of primary reference materials of pure substances. *AJAC*. 2014;5:559–565. <https://doi.org/10.4236/ajac.2014.59063>.
4. Borges P. P., Silva Junior W. B., Gonzaga F. B., Sobina A. V., Shimolin A. Yu., Terentiev G. I. Coulometric determination of amount content of potassium dichromate for comparability assessment through a bilateral comparison. *Proc. XX IMEKO World congress metrology for green growth*. Busan, 9–14 September 2012. (In Korea).

5. Máriássy M. et al. Key comparison CCQM-K96 Determination of amount content of dichromate. Draft B report. Bratislava, February 2013.
6. Герасимова Н. Л., Мамонова И. С., Бороздина Н. Ф., Зыскин В. М., Марина Н. В. Перевод стандарт-титров в разряд государственных стандартных образцов – новый шаг в метрологическом обеспечении аналитических измерений / Г. И. Терентьев [и др.] // Стандартные образцы. 2005. № 2. С. 17–22.
7. Собина А. В. Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования: дисс. канд. техн. наук: 05.11.15. ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, С.-Петербург, 2014. 149 с.
8. Marinenko G., Taylor J. K. Precise Coulometric titrations of potassium dichromate // *Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry*. 1963. Vol. 67A. № 5. 453–459.
9. Atomic weights of the elements 2013. (IUPAC Technical Report // *Pure Appl. Chem*. 2016. Vol. 88. № 3. pp. 265–291. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.
10. Mohr P. J., Newell D. B., Taylor B. N. CODATA Recommended values of the fundamental physical constants: 2014 // *Rev. Mod. Phys*. 2016. Vol. 88, No. 3, July–September. 035009–70. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.035009>
11. Shimolin A. J., Sobina A. V., Zyskin V. M. Potassium iodate purity determination by high precision coulometric titration: new measurement procedure implementation // 2nd International Ural Conference on Measurements. Chelyabinsk, 16–19 Oct. 2017. IEEE, 17410812. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120729>
12. Перельман В. И. Краткий справочник химика. М: НТИХЛ, 1963. 622 с.
13. ГОСТ 4220–75 Калий двухромово-кислый. Технические условия (с Изменениями N1, 2). М: Стандартинформ, 2010. 6 с.
14. JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data—guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM, 2008. Available at: http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf.
15. ISO Guide 35:2017 Reference materials—Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability.
5. Máriássy M et al. Key comparison CCQM-K96 Determination of amount content of dichromate. Draft B report. Bratislava, February 2013.
6. Terentiev G. I., Gerasimova N. L., Mamonova I. S., Borozdina N. F., Zyskin V. M., Marina N. V. Transfer of standard titres to the category of certified reference materials is a new step in metrological assurance of analytical measurements. *Reference materials* 1(2):17–22. (In Russ.)
7. Sobina A. V. Development of State primary standard units of mass fraction and mass concentration of the component in the liquid and solid substances and materials based on coulometric titration. Dissertation, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM). Available at: <http://vniim.ru/files/dis-sobina.pdf>
8. Marinenko G., Taylor J. K. Precise coulometric titrations of potassium dichromate. *Journal of research of the National Bureau of Standards – A. Physics and Chemistry* 1963;67A(5): 453–459.
9. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem*. 2016;88(3):265–291. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>.
10. Mohr P. J., Newell D. B., Taylor B. N. CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014. *Rev. Mod. Phys*. 2016;88(3):035009–70. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.88.035009>.
11. Shimolin A. J., Sobina A. V., Zyskin V. M. Potassium iodate purity determination by high precision coulometric titration: new measurement procedure implementation. Chelyabinsk, 16–19 Oct. 2017. IEEE, 17410812. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120729>
12. Perelman V. I. *Chemist quick reference*. Scientific and technical publishing house of chemical literature, 1963, Moscow. (In Russ.).
13. GOST 4220–75 Reagents. Potassium bichromate. Specifications. *Standartinform Publ.*, 2010. 6 p. (In Russ.).
14. JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data—guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM, 2008. http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf
15. ISO Guide 35:2017 Reference materials—Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability. Available at: <https://www.iso.org/standard/60281.html>

16. Р 50.2.058-2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М: Стандартиформ, 2008. 28 с.

17. ГОСТ 23683–89 Парафины нефтяные твердые. Технические условия (с Изменением N 1).

18. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения. М: Стандартиформ, 2008. 24 с.

16. P.50.2.058-2007 State System for Ensuring Uniform Measurement. Evaluation of certified values uncertainties of reference materials. Standartinform Publ., 2008. 28 p. (In Russ.).

17. GOST 23683–89 Petroleum paraffin waxes. Specifications. Standartinform Publ., 2008. 14 p. (In Russ.).

18. GOST 8.736-2011 State system for ensuring the uniformity of measurements. Multiple direct measurements. Methods of measurement results processing. Main principles. Standartinform Publ., 2008. 24 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шимолин Александр Юрьевич – научный сотрудник лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru
ORCID: 0000-0001-7288-8254
ResearcherID: Q-5745–2017

Собина Алена Вячеславовна – канд. техн. наук, заведующий лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, д. 4
e-mail sobinaav@uniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexandr J. Shimolin – Researcher of Laboratory of Physical And Chemical Methods of Reference Materials Certification of Ural Research Institute for Metrology (UNIIM).

4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru
ORCID: 0000-0001-7288-8254
ResearcherID: Q-5745–2017

Alena V. Sobina – Ph. D. (Engineering),
The Head of Laboratory of Physical and Chemical Methods of Reference Materials Certification (223) of Ural Research Institute for Metrology (UNIIM).

4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation
e-mail: sobinaav@uniim.ru