

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ / ORIGINAL PAPERS

■ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ, КОНЦЕПЦИИ / SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL APPROACHES, CONCEPTS

DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-3-5-21
УДК 620.11:006.91:53.089.68

ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ В ОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ. Часть 1: Эквивалентность национальных и международных эталонов

© А. Ю. Михеева, А. И. Крылов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.mikheva@vniim.ru
ResearcherID B-6506-2019

Поступила в редакцию – 10 июня 2020 г., после доработки – 28 сентября 2020 г.
Принята к публикации – 30 сентября 2020 г.

В статье рассмотрены вопросы функционирования Международного бюро мер и весов (МБМВ) и соответствующего комитета – Консультативного комитета по количеству вещества (КККВ), координирующего работы по сличениям национальных эталонов в области органического анализа. Описаны структура и задачи КККВ, приведены измерительные категории по количеству вещества. Изложены основные аспекты работы Рабочей группы по органическому анализу (РГОА), детально освещены вопросы систематизации и разделения сличений в области органического анализа, а также различные подходы к формированию областей компетенции на основе ключевых сличений. Подчеркнуто фундаментальное значение чистых органических веществ в обеспечении метрологической прослеживаемости в органическом анализе. Определена ключевая роль Государственного первичного эталона ГЭТ 208 в части подтверждения эквивалентности калибровочных и измерительных возможностей (КИВ) России на международном уровне.

Ключевые слова: стандартный образец, сличения, сличения национальных эталонов, органический анализ, метрологическая прослеживаемость, международная эквивалентность эталонов, эталон, калибровка, измерения

Ссылка при цитировании:

Михеева А. Ю., Крылов А. И. Прослеживаемость в органическом анализе. Ч. 1: Эквивалентность национальных и международных эталонов // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 3. С. 5–21. DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-3-5-21.

For citation:

Mikheeva A. Yu., Krylov A. I. Traceability in organic analysis. Report 1: Equivalence of the national and international measurement standards. Measurement standards. Reference materials. 2020;16(3): 5–21. DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-23-5-21 (In Russ.).

TRACEABILITY IN ORGANIC ANALYSIS.

Report 1: Equivalence of the national and international measurement standards

Alena Yu. Mikheeva, Anatoliy I. Krylov

D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russia
 Researcher ID B-6506-2019, e-mail: a.mikheeva@vniim.ru

Received – 10 June, 2020. Revised – 28 September, 2020.
 Accepted for publication – 30 September, 2020.

The issues of the functioning of the BIPM and the corresponding committee – CCQM, coordinating the work on the comparisons of national standards in the field of organic analysis have considered in this article. The structure and tasks of the CCQM have described and the measurement categories for the amount of substance have given. The main aspects of the OAWG activities have discussed and the issues of systematization and separation of comparisons in the field of organic analysis have discussed in detail and various approaches to the development of competence areas based on key comparisons have set out. The fundamental importance of pure organic substances in providing metrological traceability in organic analysis has highlighted. The key role of the State Primary Standard GET 208 in terms of confirming the equivalence of the calibration and measurement capabilities (CMC) of Russia at the international level has been determined.

Key words: reference material, comparison, national standards comparison, organic analysis, metrological traceability, international standard equivalency, standard, calibration, measurements

Используемые сокращения:

CIPM MRA – Договоренность о взаимном признании национальных эталонов, сертификатов калибровки и результатов измерений Национальных метрологических институтов
 БДКС – базы данных ключевых сличений международных и национальных эталонов
 МБМВ – Международное бюро мер и весов
 МКМВ – Международный комитет мер и весов
 МПИОВ – модель пространства измерений органических веществ
 КИВ – калибровочные и измерительные возможности
 КККВ – Консультативный Комитет по количеству вещества
 НМИ – Национальные метрологические институты
 РГОА – Рабочая группа в области органического анализа
 СИ – Международная система единиц

Abbreviations used in the article:

CIPM MRA – Comité International des Poids et Mesures Mutual Recognition Arrangement
 KCDB – Key Comparison Database
 BIPM – Bureau International des Poids et Mesures
 CIPM – International Committee for Weights and Measures
 MOSMA – Model of organic substance measurement area
 CMCs – Calibration and Measurement Capabilities
 CCQM – Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology
 NMI – National Metrological Institutes
 OAWG – Organic Analysis Working Group
 SI – Système International d'Unités

Введение

Данная статья – первая из трех последовательных и взаимосвязанных публикаций, которые задуманы авторами с целью изложить идеологию и общие принципы формирования метрологической прослеживаемости в области органического анализа; показать специфику организации сличений в данной области измерений;

описать существующий рабочий алгоритм реализации прослеживаемости и передачи единиц величин в органическом анализе.

В первой публикации рассмотрены вопросы функционирования МБМВ и соответствующего комитета – КККВ, координирующего метрологические работы для демонстрации международной эквивалентности



национальных эталонов в области органического анализа.

Вторая публикация будет посвящена истории создания, компетенции и текущим калибровочным и измерительным возможностям российского государственного первичного эталона в области органического анализа – ГЭТ 208, который обеспечивает выполнение обязательств России, как подписанта международных соглашений, и предоставляет метрологический сервис на территории РФ.

В третьей публикации авторы предполагают обсудить назначение и области применения ГЭТ 208 в рамках системы передачи единиц величин, а также принципы и механизмы формирования метрологических цепочек прослеживаемости к ГЭТ 208 и/или соответствующим эталонам других стран-участников соглашения CIPM MRA.

Таким образом, в цикле публикаций будут освещены основные аспекты обеспечения метрологической прослеживаемости в области органического анализа на международном уровне, описаны сферы компетенции государственного первичного эталона ГЭТ 208, а также рассмотрены практические подходы и рабочие алгоритмы реализации метрологической прослеживаемости в органическом анализе.

Теоретическая часть

В 1875 г. в Париже была подписана Метрическая конвенция [1], участниками которой стали 17 ведущих стран мира, в том числе Россия. В настоящее время к Конвенции присоединились 62 государства и 40 ассоциированных членов [2]. Конвенция предписывала создание на постоянной основе органа, который будет координировать и согласовывать действия для распространения и применения метрической системы. Таким органом стало Международное бюро мер и весов – МБМВ, в структуре которого функционирует Международный комитет мер и весов – МКМВ. Роль МКМВ заключается в формировании и поддержании единой, целостной системы измерений во всем мире, прослеживаемой к Международной системе единиц [3, 4]. Международная система единиц (СИ) принята в 1960 г. [5, 6] и в настоящее время признана наилучшей и наиболее широко используемой системой единиц, рекомендованной к применению международными документами.

В 1999 г. под эгидой МБМВ было подписано еще одно основополагающее соглашение – «Договоренность о взаимном признании национальных эталонов, сертификатов калибровки и результатов измерений

Национальных Метрологических Институтов» – CIPM MRA (Comité International des Poids et Mesures Mutual Recognition Arrangement) [7]. Суть и назначение данного документа отражены в его названии, это – демонстрация сопоставимости национальных эталонов и взаимное признание результатов измерений, что имело и имеет бесспорное научное значение и очевидную практическую значимость (сокращение технических барьеров в торговле и т. д.). Соглашение CIPM MRA подписали 36 стран-членов Метрической Конвенции, в настоящий момент подписантами являются 106 Национальных метрологических институтов (НМИ) из 62 стран, 40 ассоциированных членов, 4 международные организации, а также 152 института, уполномоченных органами власти стран-подписантов [8]. Все участники соглашения приняли на себя обязательство поддерживать процесс создания базы данных ключевых сличений международных и национальных эталонов (БДКС, Key Comparison Database – KCDB [9]) и соответствующих калибровочных и измерительных возможностей (КИВ, Calibration and Measurement Capabilities – CMCs).

Для реализации достигнутых договоренностей и обеспечения функционирования системы подтверждения эквивалентности эталонов МКМВ действуют десять консультативных комитетов, координирующих метрологические работы в определенных областях измерений (см. табл. 1).

В рамках данной публикации интерес представляет КККВ, функции которого предполагают разработку, улучшение и документирование эквивалентности национальных эталонов (сертифицированных референтных/эталонных материалов и референтных/эталонных методов) для измерений в области химии и биологии. Всего в составе КККВ работают представители 56 национальных метрологических институтов разных стран [11].

Основные цели КККВ на ближайшую и среднюю перспективу сформулированы в стратегическом документе КККВ следующим образом [12].

1. Совершенствование технологий химических и биологических измерений, содействие созданию всемирно признанной системы национальных стандартов, методов и средств измерений в химии и биологии, предоставление площадки для обмена информацией и результатами исследований для членов КККВ и наблюдателей, создание новых возможностей для сотрудничества.

2. Содействие диалогу между НМИ и другими заинтересованными сторонами с целью определения новых возможностей для метрологии в химии и биологии.

Таблица 1. Консультативные комитеты МКМВ [9]
Table 1. BIPM Consultative Committees

Сокращенное название	Полное название комитета	Дата образования
ССЕМ ККЭМ	Consultative Committee for Electricity and Magnetism Консультативный Комитет по Электричеству и Магнетизму	1927
ССРР ККФР	Consultative Committee for Photometry and Radiometry Консультативный Комитет по Фотометрии и Радиометрии	1933
ССТ ККТ	Consultative Committee for Thermometry Консультативный Комитет по Термометрии	1937
ССЛ ККД	Consultative Committee for Length Консультативный Комитет по Длине	1952
ССТФ ККВЧ	Consultative Committee for Time and Frequency Консультативный Комитет по Времени и Частоте	1956
ССРИ ККИР	Consultative Committee for Ionizing Radiation Консультативный Комитет по Ионизирующей Радиации	1958
ССУ ККЕ	Consultative Committee for Units Консультативный Комитет по Единицам	1964
ССМ ККМ	Consultative Committee for Mass and Related Quantities Консультативный Комитет по Массе и смежным количествам	1980
ССQM КККВ	Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology Консультативный Комитет по Количеству Вещества: Метрология в Химии и Биологии	1993
ССАУВ ККАУВ	Consultative Committee for Acoustics, Ultrasound and Vibration Консультативный Комитет по Акустике, Ультразвуку и Вибрации	1998

3. Демонстрация международной сопоставимости результатов химических и биологических измерений (посредством прослеживаемости до СИ и, когда прослеживаемость до СИ не осуществима – к другим, согласованным на международном уровне артефактам [13, 14]); внедрение и поддержание MRA CIPM в отношении химических и биологических измерений; рассмотрение и консультирование по вопросам калибровочных и измерительных возможностей.

КККВ объединяет в своем составе десять постоянных рабочих групп, сформированных по направлениям измерений, и две специальные рабочие группы, которые собираются периодически для решения административных и организационных задач (см. табл. 2).

Рабочие группы по аналитическим направлениям являются площадками для обсуждения насущных вопросов и согласования соответствующих решений КККВ, а также инструментами, с помощью которых планируются, организуются и выполняются сличения международных и национальных эталонов. Заметим, что за рубежом в области органического анализа не используют понятие «эталон», принятое в нашей стране, аналогичные задачи решают аналитические отделы НМИ или номинированные государством компетентные лаборатории.

Результаты участия НМИ в ключевых сличениях документируются и фиксируются в БДКС в виде калибровочных и измерительных возможностей страны. Доступ к информационным ресурсам БДКС является открытым и свободным.

На рис. 1 показано, как общее количество опубликованных КИВ в области химии и биологии изменилось за период 2000–2018 гг.

Система организации БДКС и поиска КИВ постоянно совершенствуется, чтобы сделать ее максимально технологичной и удобной для конечного пользователя – потребителя метрологических услуг. КИВ систематизированы и разделены на 15 измерительных категорий (см. табл. 3), внутри которых поиск может быть выполнен по другим индикаторным характеристикам, например, таким как наименование величины, страна, количественный диапазон, неопределенность измерений.

Таким образом, создана и успешно функционирует открытая, прозрачная и всеобъемлющая система, предоставляющая пользователям надежную количественную информацию о национальных эталонах и метрологических услугах.

Как было сказано выше, КККВ объединяет в своем составе 12 рабочих групп, одной из которых является Рабочая группа в области органического анализа – РГОА.

Таблица 2. Рабочие группы КККВ [15]

Table 2. CCQM Working Groups

Сокращенное название	Полное название	Дата образования
OAWG (РГОА)	Organic Analysis Working Group (Рабочая группа по органическому анализу)	1997
GAWG (РГГА)	Gas Analysis Working Group (Рабочая группа в области газового анализа)	1997
IAWG (РГНА)	Inorganic Analysis Working Group (Рабочая группа по неорганическому анализу)	1997
EAWG (РГЭА)	Electrochemical and Classical Analysis Methods Working Group (Рабочая группа по электрохимическому анализу и классическим методам)	1998
KCWG (РГКС)	Key Comparison and CMC quality Working Group (Рабочая группа по ключевым сличениям)	2000
SAWG (РГПА)	Surface Analysis Working Group (Рабочая группа по анализу поверхности)	2004
	Ad hoc Working Group on the Mole (Специальная рабочая группа по переопределению Моля)	2007
SPWG (РГСП)	Strategic Planning Working Group (Рабочая группа по стратегическому планированию)	2012
NAWG (РГНА)	Nucleic Acid Analysis Working Group (Рабочая группа по анализу нуклеиновых кислот)	2015
PAWG (РГПА)	Protein Analysis Working Group (Рабочая группа по анализу протеинов)	2015
CAWG (РГКА)	Cell Analysis Working Group (Рабочая группа по анализу клеток)	2015
	Ad hoc WG on KCDB2.0 (Специальная рабочая группа по работе с Базой Данных)	2016

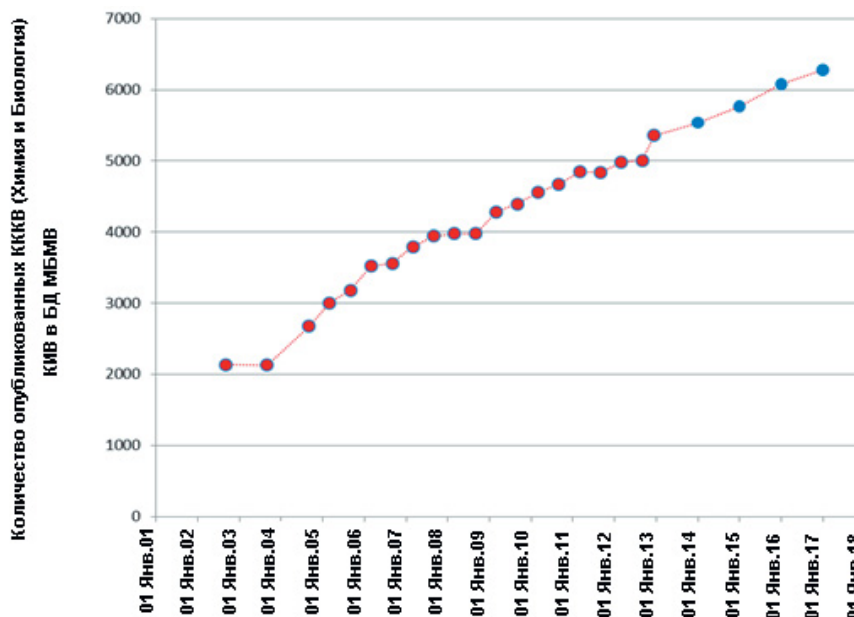


Рис. 1. Общее количество КИВ (химия и биология) в БДКС [12]

Fig. 1. Total CMCs (Chemistry and Biology) in the KCDB

Таблица 3. Измерительные категории (химия и биология) [16]
 Table 3. List of amount of substance categories (Chemistry and Biology)

Категории		Подкатегории		Категории		Подкатегории			
1	Чистые вещества	1.1	Неорганические соединения	10	Биологические жидкости и материалы	10.1	Сыворотка/плазма крови		
		1.2	Органические соединения			10.2	Моча		
		1.3	Металлы			10.3	Волосы		
		1.4	Изотопы			10.4	Ткани		
		1.5	Прочее			10.5	Кости		
2	Неорганические растворы	2.1	Элементные			11	Продукты питания	10.6	Ботанические материалы
		2.2	Анионные					10.7	Прочие
		2.3	Прочие	11.1	Составляющие пищи (нутриенты)				
3	Органические растворы	3.1	ПАУ	12	Топливо	11.2	Загрязнители		
		3.2	ПХБ			11.3	ГМО		
		3.3	Пестициды			11.4	Прочие		
		3.4	Прочее			12.1	Уголь и кокс		
4	Газы	4.1	Чистые	13	Осадки, почвы, руды	12.2	Нефтепродукты		
		4.2	Окружающей среды			12.3	Биомасса		
		4.3	Топливо			12.4	Прочие		
		4.4	Судебно-медицинские			13.1	Осадки		
		4.5	Медицинские			13.2	Почвы		
		4.6	Прочие			13.3	Руды		
5	Вода	5.1	Питьевая	14	Другие материалы	13.4	Частица		
		5.2	Сточная			13.5	Прочие		
		5.3	Морская			14.1	Цементы		
		5.4	Прочие			14.2	Краски		
6	pH					14.3	Ткани		
7	Электролитическая проводимость					14.4	Стекло		
8	Металлы и сплавы	8.1	Черные металлы	15	Поверхности, пленки, искусственные наноматериалы	14.5	Тонкие пленки		
		8.2	Цветные металлы			14.6	Покрытия		
		8.3	Благородные металлы			14.7	Изоляторы		
		8.4	Прочие			14.8	Резина		
9	Современные материалы	9.1	Полупроводники	15	Поверхности, пленки, искусственные наноматериалы	14.9	Клеи		
		9.2	Сверхпроводники			14.10	Прочие		
		9.3	Полимеры и пластмассы			15.1	Неорганические		
		9.4	Керамика			15.2	Органические		
		9.5	Прочее			15.3	Биоматериалы		
						15.4	Прочие		

Согласно договоренностям внутри КККВ, сфера деятельности РГОА охватывает все органические соединения, за исключением веществ, являющихся газами в нормальных условиях (которые составляют предмет исследований РГГА), металлоорганических соединений (объекты исследований РГНА) и больших биомолекул (область деятельности РГПА) [12].

Основные задачи РГОА определены следующим образом: 1) организация и координирование сличений с целью формирования и поддержания измерительных и калибровочных возможностей НМИ; 2) критическая оценка и сравнительный анализ возможностей НМИ в части выполнения высокоточных измерений органических компонентов; 3) исследование метрологической эквивалентности КИВ НМИ в органическом анализе [12].

Инструментом решения перечисленных задач являются международные сличения национальных эталонов. РГОА организует и координирует сличения в двух одинаково важных направлениях физико-химических измерений: 1) первичная калибровка (градуировка) аналитического оборудования (определение чистоты органических компонентов и измерение содержания органических компонентов в стандартных растворах и 2) контроль точности результатов измерений (определение органических компонентов в матричных материалах).

В табл. 4 приведены обобщенные данные о распределении КИВ по категориям в порядке уменьшения их доли в общем количестве КИВ в области органического анализа. Хорошо видно, что калибраторы (чистые органические вещества и растворы чистых веществ) составляют более половины КИВ, что подтверждает их фундаментальное значение для формирования метрологической прослеживаемости в органическом анализе.

Исторически РГОА планировала сличения для поддержания конкретных видов метрологических услуг, предоставляемых НМИ – членами группы. В этом случае

связь между ключевыми сличениями и КИВ была прямой – «вещество–в-вещество–матрица–в-матрицу», границы применения каждого сличения были определены четко и достаточно узко, например, «участвующие НМИ могут измерять п, п-ДДЕ в матрице на масляной основе...» (сличения ССQM-K5) [17, с. 5], «лаборатории-участники подтвердили способность обеспечивать эталонные измерения 4,4'-ДДЕ, 4,4'-ДДТ, линдана и транс-наохлаора в растворах при содержании, превышающем 30 нг/г» (сличения ССQM-K39) [17, с. 5].

Около 10 лет назад стало очевидно, что такой дизайн работ приводит к увеличению количества сличений (в соответствии с расширением метрологического сервиса НМИ) и, как следствие, к сокращению участия НМИ в сличениях по причине ограниченности ресурсов и последующим проблемам с установлением референтного значения сличений (Key Comparison Reference Value – KCRV) из-за недостатка представленных результатов измерений. Сложившаяся ситуация требовала, во-первых, разработки системного подхода к планированию сличений и, во-вторых, комплексного и действенного решения в части установления границ применения каждого выполненного сличения.

Первая задача была решена посредством систематизации сличений в органическом анализе, что предполагает характеризацию всех сличений с помощью нескольких ключевых признаков.

В целом все сличения, проводимые под эгидой МБМВ, могут иметь статус ключевых (Key Comparison – KC) или пилотных (Pilot Comparison – PC). По результатам ключевых сличений формируется база данных КИВ. После финализации KC Отчет о сличениях, содержащий полную информацию об участниках и методах, аналитические и метрологические данные, результаты измерений и неопределенности измерений доступен на сайте МБМВ и в виде публикации в журнале

Таблица 4. Различные категории КИВ (органический анализ) [9]

Table 4. CMCs in different categories (Organic Analysis)

Категория	Наименование категории	Доля КИВ, %
03	Растворы	30
01	Чистые вещества	29
13	Абиотические матрицы (почвы, донные отложения)	19
10	Биологические матрицы (плазма, сыворотка крови)	12
11	Пищевые матрицы	8
05	Вода	1
09	Современные материалы	1
12	Топливо	менее 1
14	Прочее	менее 1

Метрология (Metrologia). Пилотные сличения организуются в тех областях измерений, где необходимо исследование новых аналитических методов или требуется развитие метрологической инфраструктуры, а также для содействия сотрудничеству с другими экспертными лабораториями за пределами CIPM MRA. В 2015 г. КККВ установил принципы участия гостевых лабораторий в экспериментальных исследованиях, что позволяет официально участвовать в деятельности РГОА и пилотных сличениях организациям, которые являются международно признанными экспертными лабораториями или могут быть в будущем номинированы со стороны государства. Результаты пилотных сличений являются конфиденциальными.

В органическом анализе ключевые и пилотные сличения смогут быть отнесены к частям: А, В, С или D (см. табл. 5). Этот первый уровень систематизации определяет назначение сличений, их периодичность и обязательность участия НМИ [19].

В свою очередь, сличения в частях А и С систематизированы относительно трех базовых показателей: тип аналита, тип матрицы, диапазон (уровень) содержания аналита(ов).

Тип аналита

РГОА разделила чистые органические вещества на группы по их базовым физико-химическим свойствам и, таким образом, создала модель пространства

Таблица 5. Классификация сличений. Части А, В, С, D [20–30]

Table 5. Comparisons classification. Tracks A, B, C, D.

Тип	Назначение	Комментарии	Примеры
Часть А	Демонстрация базовых компетенций и возможностей для предоставления метрологического сервиса в органическом анализе – Услуги первичной калибровки (чистые вещества и стандартные растворы) – Услуги контроля точности (матричные материалы)	Универсальные модельные системы, пригодные для демонстрации различных типов компетенций Участие – обязательно для всех НМИ, имеющих соответствующие КИВ Периодичность – 1 раз в год для каждой услуги	ССQM-K55.с «Чистота вещества. L-Валин» ССQM-K131 «ПАУ в ацетонитриле» ССQM-K102 «ПБДЭ в донных отложениях» ССQM-K109 «Мочевина и мочева кислота в сыворотке крови»
Часть В (Модель 2)	Прямое сравнение и демонстрация эквивалентности аналогичных CRM ¹⁾ или PT ²⁾ -материалов, производимых НМИ. Эффективный способ тестирования реальных сервисов, предоставляемых НМИ.	Для областей, где существует достаточное количество аналогичных услуг. НМИ отправляют свои материалы в референтную лабораторию для сравнения. Участие – желательно для всех НМИ, имеющих соответствующие материалы. Периодичность – по необходимости	ССQM-K79 «Этанол в водном растворе» ССQM-K80 «Креатинин в сыворотке крови» ССQM-K142 «Мочевины и мочева кислота в сыворотке крови»
Часть С	Области измерений, имеющие важное значение, где необходима демонстрация международной эквивалентности	Количество членов РГОА, предоставляющих услуги в данной области, ограничено. Участие не обязательно Периодичность – не более 1 раза в год	ССQM-K141 Меламин в сухом молоке ССQM-K138 «Афлатоксины в сушеном инжире» ССQM-K133 «Фталаты в ПВХ»
Часть D	Экспериментальные исследования в новых областях, где требуется исследование конкретных аналитических методов	Например, исследование факторов, влияющих на точность измерений методом qNMR Участие не обязательно Периодичность – по необходимости	ССQM P150 «Чистота Диметилсульфона методом qNMR» ССQM P150.1 «Чистота Пирибутикарба методом qNMR»

¹⁾ Certified Reference Materials

²⁾ Proficiency Test

измерений органических веществ (далее – МПЮВ). Это разделение представлено на рис. 2 в виде системы координат, где по оси абсцисс отложен логарифм коэффициента распределения вещества в системе вода–октанол, pK_{ow} (от минус 8,0 до 4,0), который прямо характеризует степень гидрофобности и/или гидрофильности органического соединения, а по оси ординат – молярная масса соединения (от минимальной до 1000 а. е.).

Таким образом, органические соединения образуют три группы с различной комбинацией базовых физико-химических свойств:

- 1) низкая полярность и низкая молекулярная масса (сектор X: $MW < 500$, $pK_{ow} < -2$)
- 2) высокая полярность и низкая молекулярная масса (сектор Y: $MW < 500$, $pK_{ow} > -2$);
- 3) высокая молекулярная масса вне зависимости от полярности (сектор Z: $MW > 500$)

Тип матрицы

Первичная классификация матриц закреплена в системе категорий объектов анализа, принятых в КККВ (см. табл. 3), и применяется для системного

внесения новых КИВ в БД, а также целевого поиска КИВ с помощью онлайн-сервиса МБМВ.

Дополнительная классификация РГОА предполагает разделение матриц на четыре основные категории и одиннадцать подкатегорий, которых достаточно для комплексного описания объектов анализа (см. табл. 6).

В категории (3), где потенциальное разнообразие объектов колоссально, для более детальной характеристики матрицы принята модель пищевого треугольника, состоящего из девяти секторов и основанного на относительном содержании в продуктах питания белков, жиров и углеводов (см. рис. 3).

Диапазон (уровень) содержания компонента(ов)

Массовая доля (w) компонента является важной характеристикой объекта анализа, определяющей выбор аналитического метода, способ подготовки образца и значение неопределенности измерений. Исходя из этого, РГОА сочла целесообразным выделить четыре количественных диапазона (см. табл. 7).

Таким образом, принятый системный подход к характеристике сличений позволяет комплексно описать

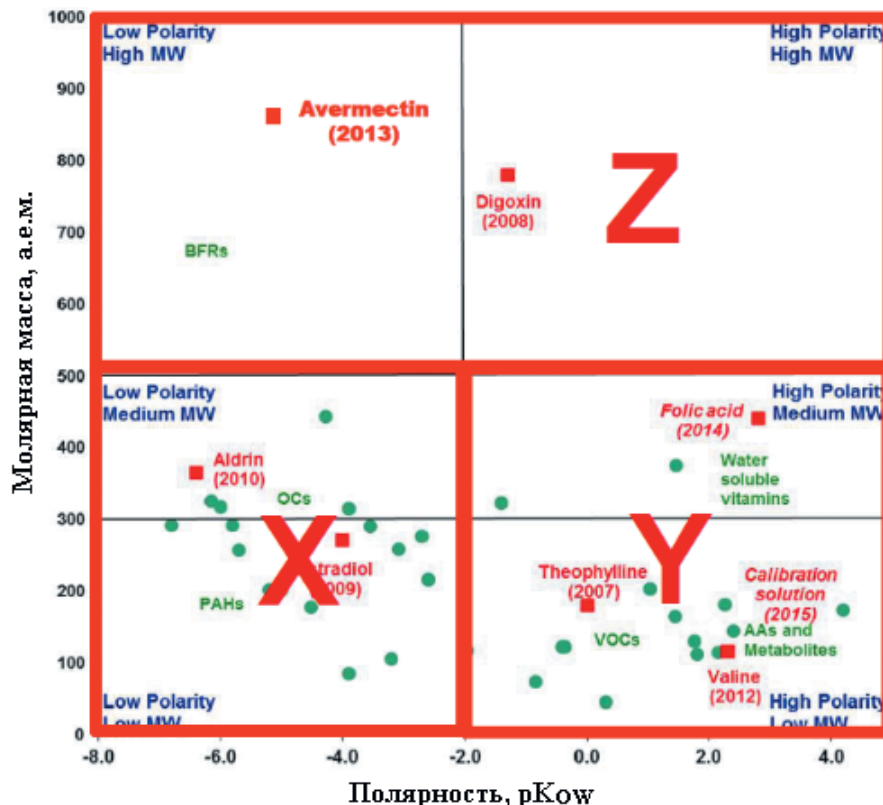


Рис. 2. Модель пространства измерений органических веществ (МПЮВ) [19]

Fig. 2. Organics measurement space model

Таблица 6. Классификация матриц [19]

Table 6. Matrices classification

Категории матриц		Подкатегории	
1	Калибровочные растворы и жидкостные матрицы с низким уровнем помех/сопутствующих компонентов	1.1	Растворы для калибровки в органических растворителях
		1.2	Водные растворы для калибровки
		1.3	Другое – вода, напитки и т. д.
2	Клинические материалы	2.1	Сыворотка или плазма крови
		2.2	Другое – кожа, волосы и т. д.
3	Продукты питания	3.1	> 60 % жира (сектора 1, 3 «Пищевого треугольника»)
		3.2	> 60 % белка (сектора 8, 9 «Пищевого треугольника»)
		3.3	> 60 % углеводов (сектора 5, 6 «Пищевого треугольника»)
		3.4	Нет компонентов > 60 % – смешанная матрица (секторы 2, 4, 7 «Пищевого треугольника»)
4	Абиотические матрицы	4.1	Почва, донные отложения, твердые частицы
		4.2	Другое – пластик, технические продукты и т. д.



Рис. 3. Модель пищевого треугольника

Fig. 3. Food triangle model

Таблица 7. Диапазоны массовых долей [19]

Table 7. Mass fraction ranges

Уровень	Диапазон массовой доли компонента
Очень высокий	От 1 г/кг до 1 кг/кг (1 г/кг < w < 1 кг/кг)
Высокий	От 1 мг/кг до 1 г/кг (1 мг/кг < w < 1 г/кг)
Низкий	От 1 мкг / кг до 1 мг / кг (1 мкг/кг < w < 1 мг/кг)
Очень низкий	Менее 1 мкг/кг (w < 1 мкг/кг)

специфику и область применения каждого сличения, организованного РГОА. Комбинирование нужных характеристик сличений дает возможность охватить все аспекты органического анализа и обеспечить

поддержание метрологического сервиса НМИ в конкретных областях измерений.

Решение второй задачи потребовало разработки принципиально новой концепции, основанной на

Таблица 8. Описание КИВ для категории «Чистые вещества» [31]
 Table 8. CMC types description for category «Pure materials»

Область действия ВС	Описание	Пример КИВ
Область действия (узкая) а) гомологические ряды б) классы	а) Гомологи с идентичными функциональными группами б) Классы с четко определенным диапазоном структурных изменений (в аналогичном типе матрицы, если применимо). Четкие границы молекулярной массы и полярности, в одном секторе МПНОВ	<ul style="list-style-type: none"> • (а) Чистота перфторированных карбоновых кислот $C_nF_{(2n+1)}CO_2H$, где $1 \leq n \leq 8$ • (а) Полихлорированные дифенилы (ПХД) в массовой доле от 100 мкг/кг до 100 мг/кг в почве • (б) Чистота 22 природных протеогенных аминокислот • (б) Чистота стероидных гормонов и диапазон молярной массы 100–500 г/моль при уровнях 10–500 нг/г в сыворотке крови человека
Область действия (средняя)	Более разнородная группа аналитов, которые, как правило, имеют сходство в структуре или области применения. Требуется более обширное количество доказательств. Может охватывать более одного сектора МПНОВ	<ul style="list-style-type: none"> • Высокополярные стероиды ($pK_{ow} > -2$) с диапазоном молярных масс 300–500 г/моль при массовой доле от 100 мкг/кг до 100 мг/кг в водном растворе. • Пестициды с низкой полярностью ($pK_{ow} < -2$) с диапазоном молярной массы от 200 до 500 г/моль при массовой доле 1–15 000 мкг/кг в твердой матрице
Область действия (широкая)	Охватывает всю область HFTLS соответствующих сличений и конкретный сектор МПНОВ	<ul style="list-style-type: none"> • Чистота органических соединений высокой полярности ($pK_{ow} > -2$) с диапазоном молярных масс 300–500 г/моль • Массовая доля органических соединений низкой полярности ($pK_{ow} < -2$) с молекулярной массой 100–500 г/моль при массовой доле от 100 мкг/кг до 100 мг/кг в многокомпонентном органическом растворе • Высокополярные аналиты ($pK_{ow} > -2$) с диапазоном молекулярных масс от 200 до 500 г/моль при массовой доле 20–5000 мкг/кг в матрице с высоким содержанием жира и высоким содержанием белка

понятии «область компетенции». И вместо существующей ранее оценки эффективности конкретных сличений («вещество–в-вещество-матрица–в-матрицу») с 2009 г. РГОА использует подход, учитывающий возможность объединения однотипных измерений внутри одной области компетенции. В основе такого подхода лежит понимание специфики органического анализа, заключающейся в огромном разнообразии компонентов, способов и процедур подготовки проб, а также дополнительной вариабельности в части аналитических методов (ГХ/МС, ВЭЖХ/МС или другие детекторы, такие как ПИД, ЭЗД, УФ и т.д.). Все составляющие процесса измерений оказывают влияние на результат измерений и его неопределенность и, очевидно, должны быть приняты во внимание при установлении границ применения каждого сличения.

Определение границ применения сличений является серьезным вызовом для РГОА и требует

детального обсуждения внутри группы, после чего достигнутые договоренности документируются в разделе Протокола сличений «How Far the Light Shines» (HFTLS). Например, в сличениях CCQM-K131 «Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в ацетонитриле» (CCQM-K131 – Low-Polarity Analytes in a Multicomponent Organic Solution: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Acetonitrile) [21, с. 23] границы применения установлены следующим образом – «успешное участие в сличениях CCQM-K131 демонстрирует возможности измерений массовой доли органических соединений с молекулярной массой от 100 г/моль до 500 г/моль и с полярностью $-\log K_{ow} < -2$ в многокомпонентном органическом растворе с массовой долей компонентов от 100 мкг/кг до 100 мг/кг».

Использование НМИ возможностей HFTLS привело к значительному увеличению количества КИВ

в БД и росту бюрократической нагрузки на РГКС, которая координирует и контролирует процесс одобрения и регистрации КИВ и, как следствие, сделало существующую систему громоздкой и нефункциональной в целом. Чтобы разрешить сложившуюся ситуацию, КККВ была предложена и принята принципиально новая идеология формирования КИВ, заключающаяся в целенаправленном сокращении абсолютного количества КИВ (индивидуальных строчек) при одновременном расширении области применения каждой КИВ, то есть внедрении концепции «Broad Scope Claims» (BC). Данная идеология стала следующим шагом после HFTLS в направлении оптимизации использования ресурсов НМИ. Концепция BC позволяет НМИ подавать КИВ для более широкого круга анализов и типов матриц по сравнению с HFTLS.

Совершенно справедливо, что одобрение BC требует наличия у НМИ соответствующих документированных возможностей, которые должны быть проверены и подтверждены бóльшим количеством сличений. Насколько широкой может быть область BC, зависит от истории участия НМИ в сличениях и от эффективности предыдущих релевантных сличений. В случае BC ожидается, что НМИ будет демонстрировать свою компетентность в предоставлении соответствующих услуг постоянно, а в случае неудовлетворительных результатов или отказа от участия в релевантных сличениях BC будут приостановлены или отменены.

В качестве примера в табл. 8 представлено описание органических BC различной области действия/применения («широты») для категории «Чистые вещества».

Таким образом, сличения становятся более унифицированными инструментом оценивания возможностей НМИ и позволяют формировать КИВ различной области действия – от простых «вещество-в-вещество-матрица-в-матрицу» до HFTLS и рассмотренных выше вариантов BC, исходя из всей совокупности имеющихся данных. В табл. 9 приведены возможные варианты КИВ разной области действия («широты») по результатам сличений CCQM-K55.c [20] и CCQM-K109 [23].

При разработке плана ключевых сличений РГОА принимает во внимание все аспекты и возможности – актуальность исследований, существующий метрологический сервис, предоставляемый НМИ-участниками группы, перспективные направления и технологии и т. д. Такой подход позволяет обеспечивать метрологическую прослеживаемость в уже освоенных и новых областях деятельности НМИ на основе набора модельных систем и концепции HFTLS и/или BC [32].

Долгосрочными областями внимания РГОА были и остаются безопасность пищевых продуктов и клиническая диагностика. Появление новых более сложных клинических биомаркеров, необходимость контроля природных токсинов в пищевых продуктах, все более строгие требования к упаковочным материалам и проблемы с фальсификацией продуктов питания определяют приоритетность этих областей для многих НМИ и, следовательно, необходимость развития метрологических услуг, которые НМИ должны будут предоставлять для демонстрации сопоставимости результатов измерений. Сектор окружающей среды был оценен членами РГОА как менее приоритетный, однако выделены нишевые области, где существуют серьезные проблемы с конкретными токсикантами, такими как стойкие органические загрязнители – СОЗ, включающие хлорированные ксенобиотики, перфторированные соединения, огнегасящие бромированные вещества и т. д. В 2020 г. в качестве новых приоритетных направлений РГОА определила измерения фармацевтических и наркотических веществ, а также анализ микропластиков.

Обсуждения

Описанный выше системный подход к сличениям и другим аспектам функционирования рабочей группы закреплён в разработанных РГОА руководящих документах, которые по мере накопления новых знаний и опыта обновляются и совершенствуются.

В завершении заметим, что первые ключевые международные сличения в области органического анализа состоялись в 1999 г., протокол сличений предполагал измерение *p, p'*-ДДЕ в рыбьем жире (CCQM-K5 – Determination of *pp'*-DDE in Fish Oil). В этих сличениях приняло участие 10 НМИ из 9 стран, в том числе Россия в лице ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (ВНИИМ). Результаты сличений представлены на рисунке 4.

Последние, аналогичные CCQM-K5, сличения по определению неполярных анализов в жировой матрице CCQM-K146 «Бено(а)пирен в оливковом масле» (CCQM-K146 – Low-Polarity Analyte in high fat food: Benzo[a]pyrene in Olive Oil) были завершены в 2019 г. Результаты измерений участников представлены на рис. 5.

Исследования и измерения в рамках международных сличений CCQM-K5, CCQM-K146, а также прочие сличения, организованные РГОА под эгидой МБМВ в течение последних 20 лет (всего около 40 ключевых и пилотных сличений), были выполнены в аналитической лаборатории научно-исследовательского отдела физико-химических измерений ВНИИМ. На базе данной

Таблица 9. Примеры КИВ различной области применения
Table 9. Example of different broadness CMCs

Типы КИВ по широте охвата	CCQM-K55.c Определение чистоты органических соединений. L-валин ¹⁾	CCQM-K109 Аналиты высокой полярности в биоматрице. Определение мочевины и мочевой кислоты в сыворотке крови человека ²⁾
	HFTLS	
	«...массовая доля органических компонентов средней структурной сложности в диапазоне молярных масс 100 г/моль–300 г/моль, высокой полярности ($pK_{OW} > -2$)...»	«...аналиты с молекулярной массой от 50 до 500 г/моль, имеющие полярность $pK_{OW} > 2$ в диапазоне от 10 до 2000 мг/кг в биологической матрице, такой как человеческая сыворотка крови, кровь и моча...»
КИВ (СМС)		
Вещество-в-вещество-матрица-в матрицу	Чистота L-валина	Мочевина и мочевая кислота в сыворотке крови в диапазоне от 10 до 2000 мг/кг
В рамках HFTLS	Чистота L-валина, лейцина, изолейцина, триптофана, пролина, аланина и т. д.	Мочевина и мочевая кислота в сыворотке крови, цельной крови и моче в диапазоне...
	Чистота аминокислоты, сульфадиазина, сульфацидазина и т. д.	Креатинин и глюкоза в сыворотке крови, цельной крови и моче в диапазоне...
В рамках BC	Чистота 22 протеогенных аминокислот	22 протеогенных аминокислоты в биоматрице в диапазоне ...
	Чистота высокополярных органических соединений с молекулярной массой до 500 г/моль	Аналиты с молекулярной массой до 500 г/моль, имеющие полярность $pK_{OW} > 2$, в биологической матрице в диапазоне...

¹⁾ Characterization of Organic Substances for Chemical Purity. L-Valine

²⁾ High Polarity Analytes in Biological Matrix: Determination of Urea and Uric Acid in Human Serum

лаборатории в 2014 г. был создан Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии – ГЭТ 208 [33].

Таким образом, была сформирована и законодательно закреплена система, в которой ГЭТ 208, с одной стороны, позволяет демонстрировать и подтверждать эквивалентность калибровочных и измерительных возможностей России на высшем международном уровне [34] и, с другой стороны, является верхним звеном Государственной поверочной схемы Российской Федерации для средств измерений содержания органических веществ [35]. В соответствии с Государственной поверочной схемой ГЭТ 208 обеспечивает передачу единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной)

концентрации органических компонентов нижестоящим эталонам и средствам измерений, а также метрологическую прослеживаемость результатов измерений органических компонентов посредством аттестованных на ГЭТ 208 стандартных образцов, выполняющих функцию эталонов [34–36].

Благодарности

Авторы выражают искреннюю благодарность сотруднику ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» Ткаченко Ирине Юрьевне за помощь в подготовке статьи, конструктивную критику и дружескую поддержку. Авторы глубоко признательны анонимному Рецензенту за внимательное отношение к статье, профессиональное мнение и дельные замечания.

Вклад соавторов

Михеева А. Ю.: определение замысла статьи, работа с литературными данными, подготовка

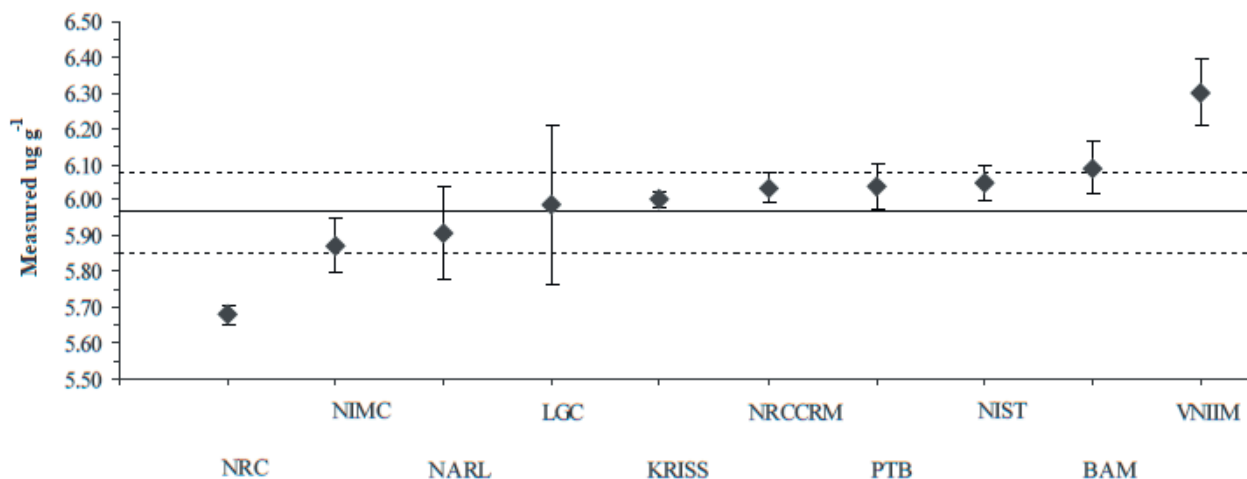


Рис. 4. Результаты участников* сличений CCQM-K5, черная сплошная линия – референтное значение ключевых сличений, черные пунктирные линии – расширенная неопределенность референтного значения [17].

Fig. 4. Results of comparison CCQM-K5, black solid line – key comparison reference value (KCRV), black dotted lines – expanded uncertainty of KCRV.

* NRC – НМИ Канады, NIMC – НМИ Нигерии, NARL – номинированная лаборатория Австралии, LGC – НМИ Великобритании, KRIS – НМИ Южной Кореи, NRCCRM – номинированная лаборатория Китая, PTB – НМИ Германии, NIST – НМИ США, BAM – НМИ Германии, VNIIM – НМИ России (ВНИИМ)

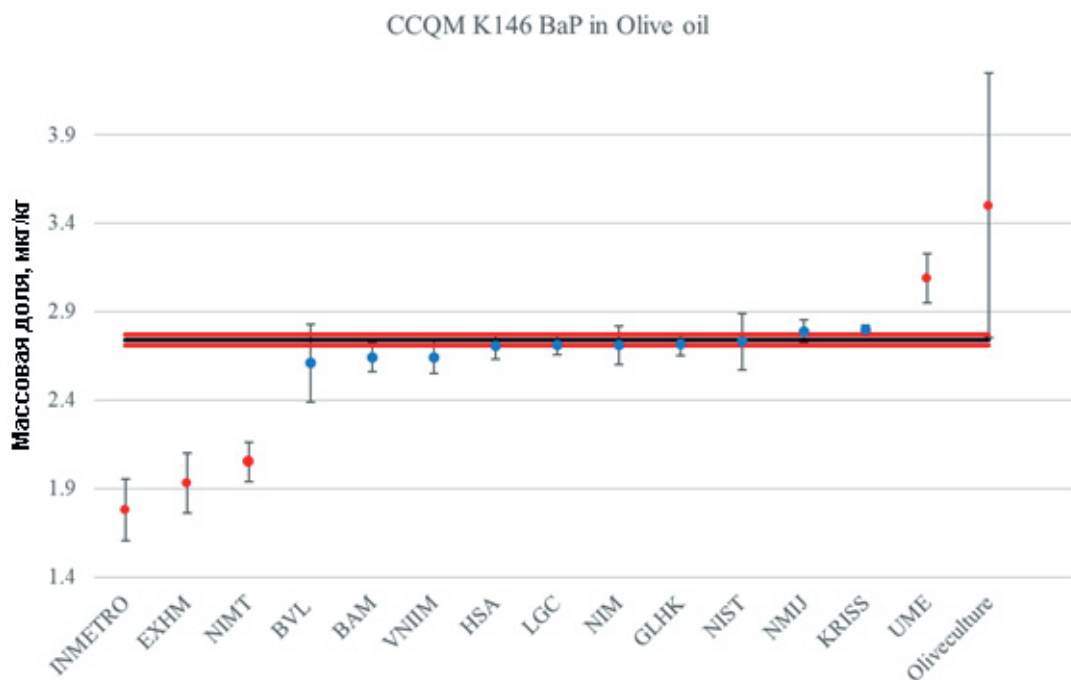


Рис. 5. Результаты участников* сличений CCQM-K146, черная сплошная линия – референтное значение ключевых сличений, красные сплошные линии – неопределенность референтного значения.

Fig. 5. Results of comparison CCQM-K146, black solid line – key comparison reference value (KCRV), red solid lines – expanded uncertainty of KCRV.

* INMETRO – НМИ Бразилии, EXHM – НМИ Греции, NIMT – НМИ Таиланда, BVL – НМИ Германии, BAM – НМИ Германии, VNIIM – НМИ России (ВНИИМ), HSA – НМИ Сингапура, LGC – НМИ Великобритании, NIM – НМИ Китая, GLNK – НМИ Гонконга, NIST – НМИ США, NMIJ – НМИ Японии, KRIS – НМИ Южной Кореи, UME – НМИ Турции, Oliveculture – номинированная лаборатория Словении

первоначального варианта и доработка текста статьи, перевод на английский язык.

Крылов А. И.: формирование концепции работы, критический анализ материалов статьи.

Конфликт интересов

Автор Крылов А. И. является членом редакционно-го совета журнала «Эталоны. Стандартные образцы».

ЛИТЕРАТУРА

- Documents diplomatic de la Conference du Metre. Paris: Imprimerie nationale, 1875. URL: <https://www.bipm.org/utils/common/documents/official/Diplomatic-Conference-Metre.pdf>.
- Member States // Bureau International des Poids et Mesures. URL: <https://www.bipm.org/en/about-us/member-states>.
- Strategic Plan // Bureau International des poids et mesures. URL: <https://www.bipm.org/utils/en/pdf/BIPM-strategic-plan.pdf>.
- Compendium of main rules and practices applicable to the BIPM, October 2018. URL: <https://www.bipm.org/utils/common/documents/official/compendium.pdf>.
- The International System of Units // Bureau International des Poids et Mesures. URL: <https://www.bipm.org/en/measurement-units>.
- Международная система единиц. Изд. 9-е. Москва: Росстандарт, 2019. URL: <https://www.vniim.ru/files/SI-2019.pdf>.
- The CIPM MRA: 2005 interpretation document. Revised in October 2016 // Bureau International des Poids et Mesures. URL: https://www.bipm.org/utils/common/documents/CIPM-MRA/CIPM-MRA-Interpretation-Document_update2016.pdf.
- Participating laboratories // Bureau International des Poids et Mesures. URL: <https://www.bipm.org/en/cipm-mra/participation>.
- KCDB BIPM. URL: <https://www.bipm.org/kcdb>.
- Consultative Committees of the CIPM. URL: <https://www.bipm.org/en/committees/cc>.
- Members. URL: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/members-cc.html>.
- CCQM Strategy Document for Rolling Programme Development. Date drafted: 21 February 2017. URL: <https://www.bipm.org/utils/en/pdf/CCQM-strategy-document.pdf>.
- Traceability exception: delta value isotope ratio measurements. URL: <https://www.bipm.org/utils/common/documents/CIPM-MRA/Traceability-Exception-QM1.pdf>.
- Willi A., Brand W. A., Copley T. B. et al. Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2014. Vol. 86, Iss. 3. pp. 425–467. <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1023>.
- CCQM-Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology, CCQM working groups. URL: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/working-groups.html>.
- list of amount of substance categories, April 2009. URL: https://www.bipm.org/utils/common/pdf/KCDB_2.0/CMC_services/QM_categories.pdf.
- CCQM-K5 Final Report, 2001, Key Comparison–Determination of pp'-DDE in Fish Oil. URL: <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1035>.
- CCQM-K39 Determination of Chlorinated Pesticides in Solution Final Report June 28, 2006. URL: https://www.bipm.org/utils/common/pdf/final_reports/QM/K39/CCQM-K39.pdf.
- CCQM Organic Analysis Working Group Strategy Document, Date drafted: September 2017, Period covered: 2017–2026.
- Final report on key comparison CCQM-K55.d (Folic Acid): Mass fraction assignment of folic acid in a high purity material / S. Westwood et al. // Metrologia. 2018. Vol. 55, no.1A. 08013. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/55/1A/08010>.
- Final report on key comparison CCQM-K131: Low-polarity analytes in a multicomponent organic solution: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in acetonitrile/ D. L. Duewer et al. // Metrologia. 2019., Vol. 56, no.1A. 08003. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08003>.
- Final report on key comparison CCQM-K102: Polybrominated diphenyl ethers in sediment / M. Ricci et al. // Metrologia. 2017. Vol. 54, no.1A. 08026. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/54/1A/08026>.
- High polarity analytes in biological matrix: determination of urea and uric acid in human serum (CCQM-K109)/ Q. Liu et al. // Metrologia. 2019. Vol. 56, no.1A. 08006. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08006>.
- Final report on key comparison CCQM-K79: Comparison of value-assigned CRMs and PT materials: Ethanol in aqueous matrix / S. Hein et al. // Metrologia. 2013. Vol. 50, no. 1A. 08005. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/1A/08005>.
- Final report on key comparison CCQM-K80: Comparison of value-assigned CRMs and PT materials: creatinine in human serum / J. E. Camara et al. URL: https://www.bipm.org/utils/common/pdf/final_reports/QM/K80/CCQM-K80.pdf.
- Final report on key comparison CCQM-K142: Comparison of CRMs and Value-Assigned Quality Controls: Urea and Uric Acid in Human Serum or Plasma Track A Model 2 Key Comparison // Bureau International des Poids et Mesures. URL: https://www.bipm.org/utils/common/pdf/final_reports/QM/K142/CCQM-K142.pdf.
- High polarity analytes in food—enrofloxacin and sulfadiazine in bovine tissue. (CCQM-K141) / A. Windust et al. // Metrologia. 2019. Vol. 56, no. 1A. 08005. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08005>.
- Report on key comparison CCQM-K138: determination of aflatoxins (AFB1, AFB2, AFG1, AFG2 and Total AFs) in dried fig / M. Bilsel et al. // Metrologia. 2019. Vol. 56, no. 1A. 08008. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08008>.

29. Report B on key comparison CCQM-K133, November 2019: Low-Polarity Analytes in Plastics: Phthalate esters in Polyvinyl Chloride (PVC) // Bureau International des Poids et Mesures. URL: <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1269>.
30. Final Report on pilot comparison CCQM-P150: Data acquisition and process in qNMR method, October 2016. // Bureau International des Poids et Mesures. URL: https://www.bipm.org/wg/CCQM/OAWG/Restricted/Finalised_Pilot_Study_Reports/OAWG_45.pdf.
31. Criteria for broad scope claims with the Organic Analysis Working Group (OAWG), Version 2.2, 2019-10-15.
32. The role of the CCQM OAWG in providing SI traceable calibrators for organic chemical measurements / K. A. Lippa et al. // Accreditation and Quality Assurance. 2019. Vol. 24, pp. 407–415. <https://doi.org/10.1007/s00769-019-01407-6>.
33. Об утверждении Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии: Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) от 29 января 2015 г. № 125.
34. Об обеспечении единства измерений: Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря 2019 г. № 496–ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря.
35. Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах: Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) от 22 мая 2015 г. № 598 // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации.
36. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины: пер. с англ. и фр. / Всерос. науч.-исслед. Ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева, Белорус. гос. ин-т метрологии. Изд. 2-е, испр. СПб.: НПО «Профессионал», 2010. 82 с.

REFERENCE

1. Documents diplomatic de la Conference du Metre. Paris: Imprimerie nationale, 1875. Available at: <https://www.bipm.org/utlils/common/documents/official/Diplomatic-Conference-Metre.pdf>.
2. Member States // Bureau International des Poids et Mesures. Available at: <https://www.bipm.org/en/about-us/member-states>.
3. Strategic Plan // Bureau International des Poids et Mesures. Available at: <https://www.bipm.org/utlils/en/pdf/BIPM-strategic-plan.pdf>.
4. Compendium of main rules and practices applicable to the BIPM, October 2018. Available at: <https://www.bipm.org/utlils/common/documents/official/compendium.pdf>.
5. The International System of Units // Bureau International des Poids et Mesures. Available at: <https://www.bipm.org/en/measurement-units>.
6. Международная система единиц. Изд. 9-е. Москва: Росстандарт, 2019. Available at: <https://www.vniim.ru/files/SI-2019.pdf>.
7. The CIPM MRA: 2005 interpretation document. Revised in October 2016 // Bureau International des Poids et Mesures. Available at: https://www.bipm.org/utlils/common/documents/CIPM-MRA/CIPM-MRA-Interpretation-Documents_update2016.pdf.
8. Participating laboratories // Bureau International des Poids et Mesures. Available at: <https://www.bipm.org/en/cipm-mra/participation>.
9. KCDB BIPM. URL: <https://www.bipm.org/kcdb>.
10. Consultative Committees of the CIPM. Available at: <https://www.bipm.org/en/committees/cc>.
11. Members. Available at: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/members-cc.html>.
12. CCQM Strategy Document for Rolling Programme Development. Date drafted: 21 February 2017. Available at: <https://www.bipm.org/utlils/en/pdf/CCQM-strategy-document.pdf>.
13. Traceability exception: delta value isotope ratio measurements. Available at: <https://www.bipm.org/utlils/common/documents/CIPM-MRA/Traceability-Exception-QM1.pdf>.
14. Willi A. Brand, Tyler B. Coplen, Jochen Vogl, Martin Rosner and Thomas Prohaska Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 2014;86(3):425–467. <https://doi.org/10.1515/pac-2013-1023>.
15. CCQM—Consultative Committee for Amount of Substance: Metrology in Chemistry and Biology, CCQM working groups. Available at: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/working-groups.html>.
16. list of amount of substance categories, April 2009. Available at: https://www.bipm.org/utlils/common/pdf/KCDB_2.0/CMC_services/QM_categories.pdf.
17. CCQM-K5 Final Report, 2001, Key Comparison—Determination of pp'-DDE in Fish Oil. Available at: <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1035>.
18. CCQM-K39, Determination of Chlorinated Pesticides in Solution Final Report June 28, 2006. Available at: https://www.bipm.org/utlils/common/pdf/final_reports/QM/K39/CCQM-K39.pdf.
19. CCQM Organic Analysis Working Group Strategy Document, Date drafted: September 2017, Period covered: 2017–2026.
20. Westwood S. et al. Final report on key comparison CCQM-K55.c (L-(+)-Valine): Characterization of organic substances for chemical purity. Metrologia. 2014;51(1A):08010. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/51/1A/08010>.
21. Diewer D. L. et al. Final report on key comparison CCQM-K131: Low-polarity analytes in a multicomponent organic solution: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in acetonitrile. Metrologia. 2019;56(1A):08003. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08003>.
22. Ricci M. et al. Final report on key comparison CCQM-K102: Polybrominated diphenyl ethers in sediment. Metrologia. 2017;54(1A):08026. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/54/1A/08026>.

23. Liu Q. et al. High polarity analytes in biological matrix: determination of urea and uric acid in human serum (CCQM-K109) // Metrologia. 2019;56(1A):08006. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08006>.
24. Hein S. et al. Final report on key comparison CCQM-K79: Comparison of value-assigned CRMs and PT materials: Ethanol in aqueous matrix. Metrologia. 2013;50(1A):08005. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/1A/08005>.
25. Camara J. E. et al. Final report on key comparison CCQM-K80: Comparison of value-assigned CRMs and PT materials: creatinine in human serum. Available at: https://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/QM/K80/CCQM-K80.pdf.
26. Final report on key comparison CCQM-K142: Comparison of CRMs and Value-Assigned Quality Controls: Urea and Uric Acid in Human Serum or Plasma Track A Model 2 Key Comparison. Available at: URL: https://www.bipm.org/utis/common/pdf/final_reports/QM/K142/CCQM-K142.pdf.
27. Windust A. et al. High polarity analytes in food – enrofloxacin and sulfadiazine in bovine tissue. (CCQM-K141). Metrologia. 2019;56(1A):08005. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08005>.
28. Bilsel M. et al. Report on key comparison CCQM-K138: determination of aflatoxins (AFB1, AFB2, AFG1, AFG2 and Total AFs) in dried fig. Metrologia. 2019;56(1A):08008. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/56/1A/08008>.
29. Report B on key comparison CCQM-K133, November 2019: Low-Polarity Analytes in Plastics: Phthalate esters in Polyvinyl Chloride (PVC). Available at: <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1269>.
30. Final Report on pilot comparison CCQM-P150: Data acquisition and process in qNMR method, October 2016. Available at: https://www.bipm.org/wg/CCQM/OAWG/Restricted/Finalised_Pilot_Study_Reports/OAWG_45.pdf.
31. Criteria for broad scope claims with the Organic Analysis Working Group (OAWG), Version 2.2, 2019-10-15.
32. Lippa K. A. et al. The role of the CCQM OAWG in providing SI traceable calibrators for organic chemical measurements. Accreditation and Quality Assurance. 2019;(24):407–415. <https://doi.org/10.1007/s00769-019-01407-6>.
33. On approval of the State primary standard of units of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration in liquid and solid substances and materials based on liquid and gas chromatography-mass spectrometry with isotope dilution and gravimetry: Order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology (Rosstandart) dated January 29, 2015, No. 125.
34. On ensuring the uniformity of measurements: Feder. the law Ros. Federation of June 26, 2008 No. 102-FZ: adopted by the State. Duma Feder. Collection Ros. Federation June 11, 2008: Approved by the Federation Council Feder. Coll. Grew up. Federation on June 18, 2008 (as amended on December 27, 2019 No. 496-FZ). In: Ros. newspaper. 2019.31 December.
35. On approval of the State verification scheme for measuring instruments of organic components in liquid and solid substances and materials: Order of the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology (Rosstandart) dated May 22, 2015, No. 598. In: Electronic fund of legal and normative technical documentation.
36. International vocabulary of metrology: basic and general concepts and related terms: per. from English and fr. Vseross.nauch.-issled. Institute of Metrology. DI. Mendeleev, Belarus. Institute of Metrology. Ed. 2nd, rev. SPb. : NPO «Professional», 2010. 82 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михеева Алена Юрьевна – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».
Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID B-6506–2019

Крылов Анатолий Иванович – д-р хим. наук, руководитель отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».
Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alena Yu. Mikheeva – PhD (Chem.), leading researcher, D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM).
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg
190005, Russian Federation
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID B-6506–2019

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), head of the department for state measurement standards in the field of organic and inorganic analysis D. I. Mendeleev Institute for Metrology.
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg
190005, Russian Federation
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru