

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 53.089.68

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-31-46>



Комплекс стандартных образцов для поверки и калибровки универсальных хроматографических приборов

И. Ю. Ткаченко  , А. Ю. Михеева , И. Э. Ушал, А. Ю. Иванова, А. Г. Будко , С. Г. Харитонов,
И. Б. Максакова, С. В. Спирин, А. И. Крылов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия
 i.y.tkachenko@vniim.ru

Аннотация: Стандартные образцы, аттестованные с применением Государственных первичных эталонов, составляют основу обеспечения метрологической прослеживаемости к соответствующим единицам величин. В настоящей работе представлены результаты разработки серии новых стандартных образцов состава чистых органических веществ, предназначенных, в первую очередь, для поверки хроматографического оборудования с различными типами детектирования.

Разработанные стандартные образцы обеспечивают прослеживаемость результатов поверки (калибровки) эталонов и средств измерений, а также результатов измерений в различных сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений. Аттестованные значения стандартных образцов установлены косвенным методом – методом массового баланса. Метрологическая прослеживаемость аттестованных значений обеспечена прямыми измерениями на Государственном первичном эталоне ГЭТ 208. Стандартные образцы представляют собой чистые вещества, расфасованные в стеклянные ампулы (н-додекан, н-гептан, н-гексадекан, бензол) или флаконы (гексахлорбензол, линдан, резерпин, кофеин, глюкоза, сахароза, антрацен). Массовая доля основного компонента стандартного образца находится в диапазоне от 98,00 до 99,99 %, относительная расширенная неопределенность (при $k = 2$, $P = 0,95$) не превышает 0,5 %. Срок годности стандартных образцов установлен методом ускоренного старения и составляет 3 года при соблюдении условий хранения.

Статья представляет интерес для отраслевых специалистов – метрологов, химиков, экологов, контролирующих технологические процессы в различных сферах деятельности, включая пищевую и химическую промышленность, охрану окружающей среды и научные исследования. Описанные стандартные образцы коммерчески доступны для всех заинтересованных лиц.

Настоящая работа может дать эмпирический материал для исследований в области серийного производства стандартных образцов, которые могут быть использованы в качестве основы при аттестации других веществ – однотипных органических веществ.

Ключевые слова: стандартный образец, Государственный первичный эталон, метрологическая прослеживаемость, гексахлорбензол, н-додекан, н-гептан, н-гексадекан, бензол, линдан, резерпин, кофеин, глюкоза, сахароза, антрацен

Принятые сокращения: АХ – аттестованная характеристика; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ВЭЖХ-УФДМ/СР – высокоэффективная жидкостная хроматография с ультрафиолетовым детектором на основе диодной матрицы с флуориметрическим детектором; ГПЭ – Государственный первичный эталон; ГХ – газовая хроматография; ГХ/МС – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием; ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; МБ – массовый баланс; МС – масс-спектрометрия;

НМИ – национальный метрологический институт; НС – нелетучие соединения; ОК – основной компонент; ПИД – пламенно-ионизационный детектор; РС – родственные соединения; ТГА – термогравиметрия; ЛОС – летучие органические соединения; СИ – средство измерений; СО – стандартный образец; НД – нормативный документ; КККВ – Консультативный комитет по количеству вещества; МБМВ – Международное бюро мер и весов; БДКС – база данных ключевых сличений международных и национальных эталонов; CRM – certified reference material; SRM – Standard reference material (Certified Reference Material NIST); NMI – National Metrological Institute, RM – reference material.

Ссылка при цитировании: Комплекс стандартных образцов для поверки и калибровки универсальных хроматографических приборов / И. Ю. Ткаченко [и др.] // Эталон. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 1. С. 31–46. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-31-46>.

Статья поступила в редакцию 15.09.2023; одобрена после рецензирования 29.01.2024; принята к публикации 25.03.2024.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

A Set of Reference Materials for Verification and Calibration of Universal Chromatographic Instruments

Irina Yu. Tkachenko  , Alena Yu. Mikheeva , Inna E. Ushal, Anna Yu. Ivanova, Alexandra G. Budko , Sergey G. Kharitonov, Irina B. Maksakova, Sergey V. Spirin, Anatoly I. Krylov

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Saint Petersburg, Russia

 i.y.tkachenko@vniim.ru

Abstract: Reference materials certified using State primary standards form the basis for ensuring metrological traceability to the corresponding measurement units. The article presents the results of the development of a series of new reference materials for the composition of pure organic substances, intended primarily for calibrating chromatographic equipment with various types of detection.

The developed reference materials ensure traceability of the results of verification (calibration) of standards and measuring instruments, as well as measurement results in various areas of state regulation to ensure the uniformity of measurements. Certified values of reference materials were established by an indirect method – the mass balance method. Metrological traceability of certified values is ensured by direct measurements on the State Primary Standard GET 208. Reference materials are pure substances packaged in glass ampoules (n-dodecane, n-heptane, n-hexadecane, benzene) or vials (hexachlorobenzene, lindane, reserpine, caffeine, glucose, sucrose, anthracene). The mass fraction of the main component of the reference material is in the range from 98.00 to 99.99%, the relative expanded uncertainty (at $k=2$, $P=0.95$) does not exceed 0.5%. The shelf life of reference materials is established by the accelerated aging method and is 3 years under recommended storage conditions.

The article is of interest to industry specialists – metrologists, chemists, ecologists who control technological processes in various fields of activity, including the food and chemical industries, environmental protection, and scientific research. The described reference materials are commercially available to all interested parties.

This study can provide empirical material for research in the field of serial production of reference materials, which can be used as a basis for the certification of other substances – similar organic substances.

Keywords: reference material, State Primary Standard, metrological traceability, hexachlorobenzene, n-dodecane, n-heptane, n-hexadecane, lindane, benzene, reserpine, caffeine, glucose, sucrose, anthracene

Abbreviations used: HPLC – high performance liquid chromatography; HPLC-UVD, FD – high performance liquid chromatography with an ultraviolet detector with a fluorimetric detector; SPS – State Primary Standard; GC – gas chromatography; GC/MS – gas chromatography with mass spectrometric detection; ICP-MS – inductively coupled plasma mass spectrometry; VOC – volatile organic compounds; MB – mass balance; MS – mass spectrometry; NMI – national metrological institute; NVC – non-volatile compound; MC – main component; FID – flame ionization detector; RC – related compound; TGA – thermogravimetric analysis; MI – measuring instrument; RM – reference material; ND – normative document; CCQM – Consultative Committee for Amount of Substance; BIPM – International Bureau of Weights and Measures; CRM – certified reference material; SRM – Standard reference material (Certified Reference Material NIST).

For citation: Tkachenko I. Yu., Mikheeva A. Yu., Ushal I. E., Ivanova A. Yu., Budko A. G., Kharitonov S. G., Maksakova I. B., Spirin S. V., Krylov A. I. A set of reference materials for verification and calibration of universal chromatographic instruments. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(1):31–46. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-31-46>.

The article was submitted 15.09.2023; approved after reviewing 29.01.2024; accepted for publication 25.03.2024.

Введение

Создание в Российской Федерации комплекса Государственных первичных эталонов в области измерений количества вещества (далее – ГПЭ) предопределило перспективу расширения линейки стандартных образцов, обеспечивающих метрологическую прослеживаемость к ГПЭ соответствующих единиц величин. Воспроизводимые на ГПЭ величины «массовая и/или молярная доля чистого вещества» неразрывно связаны с основной величиной – «количество вещества» (выражается в единице SI¹ «моль»), позволяющей подтверждать однородность измеряемых величин. Таким образом, определение с помощью ГПЭ чистоты вещества является неотъемлемой частью операций по материализации соответствующей единицы величины, а сами чистые вещества – первое и ключевое звено в цепочке метрологической прослеживаемости к основной единице SI – моль [1]. Другими словами, в физико-химических (в первую очередь – химико-аналитических) измерениях охарактеризованное «на чистоту» вещество становится общим вектором (общей величиной) в тензорной системе связанных с ним величин следующих уровней: «массовая или молярная концентрация (доля) вещества в объекте» [2].

Государственную поверочную схему для СИ содержания органических компонентов в жидких и твердых

веществах и материалах (приказ Росстандарта № 988²) возглавляет ГЭТ 208-2024 (далее – ГЭТ 208³, эталон). Средством передачи единиц величин от ГЭТ 208 и, соответственно, средством, демонстрирующим метрологическую прослеживаемость к эталону, являются аттестованные с применением ГЭТ 208 стандартные образцы (далее – СО).

Авторами статьи был проведен анализ представленных в ФИФ ОЕИ⁴ методик поверки универсальных приборов, реализующих методы газовой и жидкостной хроматографии с различного типа детекторами и получивших широкое распространение в российских аналитических лабораториях и центрах. По результатам анализа

² Об утверждении государственной поверочной схемы 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 208–2019: Приказ Росстандарта Российской Федерации № 988 от 10 июня 2021 г. Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии РОССТАНДАРТ : официальный сайт. URL: <https://www.rst.gov.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/251309> (дата обращения: 21.01.2023).

³ ГЭТ 208-2024 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 / институт-хранитель ВНИИМ им. Д. И. Менделеева // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2019. URL: https://oei-analitika.ru/kurilka/order_info.php?order_id=521366&ysclid=lsvm19j7bu421572 (дата обращения: 21.02.2024).

⁴ ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry>

¹ SI (англ. International System of Units; фр. Système international d'unités) – Международная система единиц. См. [2] Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины = International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) / Пер. с англ. и фр. 2-е изд., испр. СПб.: НПО «Профессионал», 2010. 82 с.

установлено, что подавляющее большинство средств поверки представляют собой чистые органические вещества в статусе реактивов различной квалификации («ч.», «х. ч.», «ч. д. а.», «для хроматографии») или коммерчески доступные СО состава чистых органических веществ, имеющие определенные ограничения.

Краткий обзор СО, зарегистрированных в ФИФ ОЕИ, представлен в табл. 1. Аналогичные зарубежные сертифицированные СО (CRM) не всегда коммерчески доступны, не внесены в Методики поверки СИ.

Таким образом, для обеспечения выполнения требований постановления Правительства РФ № 311⁵ был сформирован перечень СО состава чистых органических веществ, приоритетных для разработки.

⁵ Об утверждении Положения о признании результатов калибровки при поверке средств измерений в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений : Постановление Правительства Российской Федерации от 2 апреля 2015 г. № 311 // портал ГАРАНТ.РУ : официальный сайт. URL: <https://base.garant.ru/70945668/?ysclid=lt8hl7e41b682779448>

Таблица 1. СО, зарегистрированные в ФИФ ОЕИ
Table 1. Reference materials registered in the FIF EUM

Компонент	Номер стандартного образца по реестру СО	Ограничения
Гексадекан	ГСО 7289–96	АХ – молярная доля компонента ¹⁾
	ГСО 4256–88	Срок действия типа истек (Украина)
Бензол	ГСО 7141–95	АХ – молярная доля компонента ¹⁾
	ГСО 2914–84	Срок действия типа истек (Украина)
Гептан	ГСО 2584–83	АХ – молярная доля компонента ¹⁾
		Срок действия типа истек (Украина)
н-Додекан	ГСО 4254–88	Срок действия типа истек (Украина)
Антрацен	ГСО 8749–2006	АХ – массовая концентрация компонента ¹⁾
		Срок действия типа истек
	ГСО 6425–92 ГСО 5377÷5379–90	Срок действия типа истек
Кофеин	ГСО 11872–2022 ²⁾	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P=0,95$) $\pm 1,0\%$
Резерпин	отсутствуют	
Глюкоза	ГСО 11506–2020	Единичный ввоз (SRM 917с)
		Срок действия типа истек
	ГСО 11683–2021	АХ – молярная концентрация компонента ¹⁾
	ГСО 7484–98 ГСО 9053–2008	Срок действия типа истек
Сахароза	ГСО 11886–2022 ³⁾	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P=0,95$) $\pm 0,9\%$
гамма-Гексахлор-циклогексан	ГСО 12031–2022 ²⁾	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P=0,95$) $\pm 2,0\%$
	ГСО 8890–2007	Не обеспечен прослеживаемостью к соответствующей единице величины
	ГСО 7889–2001 ГСО 5430÷5431–90	Срок действия типа истек

Окончание табл. 1
End of Table 1

Компонент	Номер стандартного образца по реестру СО	Ограничения
Гексахлорбензол	ГСО 9106–2008	Не обеспечен прослеживаемостью к соответствующей единице величины
	ГСО 7495–98, ГСО 5213–90	Срок действия типа истек

Примечания:

¹⁾ описание типа не демонстрирует прослеживаемость к единице величины, реализуемой на ГПЭ соответствующей единицы величины;

²⁾ передача компетенции ГВЭТ 1–208 в соответствующей области оценки чистоты органических веществ;

³⁾ обеспечивает прослеживаемость к единице величины «массовая доля компонента», воспроизводимой Государственным первичным эталоном единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176.

Целью настоящего исследования являлось создание новых типов СО, прослеживаемых к ГЭТ 208, с аттестованными значениями массовой доли основного компонента в чистых веществах: гексахлорбензоле, н-додекане, н-гептане, н-гексадекане, гексахлорциклогексане, бензоле, резерпине, кофеине, глюкозе, сахарозе и антрацене.

В рамках данного исследования авторы сформулировали следующие задачи:

- обосновать выбор вещества-кандидата на роль СО;
- проанализировать способы оценки чистоты исследуемых органических веществ;
- выбрать оптимальные аналитические процедуры для определения примесных компонентов в чистых веществах, разработать соответствующие методики измерений, используя оборудование, включенное в состав ГЭТ 208;

– выполнить измерения массовой доли основного компонента в чистых веществах, провести испытания однородности и стабильности материала СО, составить бюджет неопределенности аттестованных значений СО и воспроизвести таким образом единицу величины «массовая доля компонента» для каждого из перечисленных выше чистых веществ.

Материалы и методы

Материалы

В качестве материалов для изготовления СО были использованы коммерчески доступные чистые органические вещества отечественного и зарубежного производства, приведенные в табл. 2.

Выбор веществ-кандидатов СО был сделан в пользу реактивов, обладающих максимальной чистотой,

Таблица 2. Характеристики выбранных материалов – коммерческих продуктов
Table 2. Description of selected materials – commercial products

Вещество	Производитель или нормативный документ	Заявленное значение чистоты вещества, %	Данные о точности	Метод определения чистоты вещества
Гексадекан	ГОСТ 12525	99,0	не заявлены	МБ ¹⁾
Бензол эталонный	СТП ТУ КОМП 3-138-09	99,93	не заявлены	МБ ¹⁾
Гептан нормальный эталонный	ГОСТ 25828	не нормируется	не заявлены	нет данных
н-Додекан	Acros Organics (Бельгия)	99	не заявлены	МБ ¹⁾
Антрацен	Sigma-Aldrich, 10580	99,9	не заявлены	МБ ¹⁾
Кофеин	Sigma-Aldrich, C0750	100	не заявлены	МБ ¹⁾
Резерпин	Sigma-Aldrich, 83580	99,8	не заявлены	МБ ¹⁾

Окончание табл. 2
End of Table 2

Вещество	Производитель или нормативный документ	Заявленное значение чистоты вещества, %	Данные о точности	Метод определения чистоты вещества
Глюкоза	Китай	не нормируется	не заявлены	нет данных
Сахароза	ГОСТ 5833	не нормируется	не заявлены	нет данных
гамма-Гексахлорциклогексан	Supelco, PNR1244	99,6	$\pm 0,2\%$ (при $k=2$)	МБ ¹⁾
Гексахлорбензол	ООО «Резерв», Россия	99,0	не заявлены	нет данных

Примечание:

¹⁾ оценка чистоты вещества методом МБ «100 % минус сумма примесей»; в сумму примесей включены только родственные соединения.

заявленной производителем. Данные о допустимой погрешности (расширенной неопределенности) значения массовой доли ОК в паспортах (сертификатах) или нормативных документах на выпуск, в основном, отсутствовали.

Оборудование

Все исследования были проведены на комплексе аналитического оборудования, входящего в состав ГЭТ 208 [3]. Детальная информация об аналитических методах и средствах измерений приведена в табл. 3.

Методы и процедура исследований

Алгоритм

Общепринятый международный подход к определению чистоты органических веществ основан на методе МБ и заключается в максимально полном исследовании вещества с целью подтверждения его идентичности и определения всех возможных примесей. После этого массовую долю основного компонента рассчитывают по формуле «100 % минус сумма примесей» согласно

Таблица 3. Перечень применяемого аналитического оборудования из состава ГЭТ 208

Table 3. The list of used analytical equipment as included in the GET 208

№	Компонент	Метод измерений / оборудование ¹⁾ в составе ГЭТ 208-2019			
		РС	ЛОС	НС	вода
1	Гексахлор-бензол	Метод ГХ–МС / прибор Agilent 7890B/5977B (Agilent Technologies, США), прибор Agilent 7000DGC/MS TripleQuad (Agilent Technologies, США)		Метод ТГА / прибор NETZCH Jupiter 449 F5 (NETZSCH-Geratebau GmbH, Германия)	Метод кулонометри-ческого титрования по К. Фишеру / при-бор Mettler Toledo C30 (Mettler Toledo, Швейцария)
2	Линдан			Гравиметрический метод / весы GH-252 (A&D Company Ltd., Япония)	
3	н-Гексадекан				
4	н-Додекан				
5	Бензол				
6	н-Гептан	Метод ГХ / прибор Agilent 7890A/Agilent 5975C (Agilent Technologies, США)	Метод ИСП-МС / прибор Agilent Triple Quad 8800 (Agilent Technologies, США)	Гравиметрический метод / весы GH-252 (A&D Company Ltd., Япония)	Метод кулонометри-ческого титрования по К. Фишеру / при-бор Mettler Toledo C30 (Mettler Toledo, Швейцария)

Окончание табл. 3
End of Table 3

№	Компонент	Метод измерений / оборудование ¹⁾ в составе ГЗТ 208-2019			
		РС	ЛОС	НС	вода
7	Глюкоза	Метод ВЭЖХ-УФДМ/СР / прибор Agilent 1200 (Agilent Technologies, США)	Метод ГХ / прибор Agilent 7890B/5977B (Agilent Technologies, США) с термодесор-бером Markes TD100-xr (Markes International, Великобритания)	Гравиметрический метод / весы GH-252 (A&D Company Ltd., Япония)	Метод кулонометрического титрования по К. Фишеру / прибор Mettler Toledo C30 с сушильной печью DO308 (Mettler Toledo, Швейцария)
8	Сахароза		Метод ГХ-ПВД / прибор «Кристалл 5000» («Хроматэк», Россия)	Метод ИСП-МС / прибор Agilent Triple Quad 8800 (Agilent Technologies, США)	
9	Антрацен			Метод ТГА / прибор NETZCH Jupiter 449 F5 (NETZSCH-Geratebau GmbH, Германия)	
10	Резерпин				
11	Кофеин				

Примечание:

¹⁾ в скобках указан производитель оборудования.

рекомендациям IUPAC⁶. В основе метода МБ лежит понимание, что на определенном уровне любое вещество является многокомпонентной матрицей, то есть содержит большее или меньшее количество органических и/или неорганических примесей. Реализация алгоритма МБ для органических веществ включает обязательные измерения четырех групп вероятных примесных компонентов:

группа 1: примеси РС, в общем случае – это компоненты, которые могут быть измерены тем же аналитическим методом, что и основное вещество, чаще всего – его изомеры и/или конгенеры;

группа 2: примеси воды, свободной и кристаллогидратной;

группа 3: примеси ЛОС (например, остаточные органические растворители после очистки основного вещества перекристаллизацией);

группа 4: примеси НС, включая органические и неорганические компоненты (например, металлов в любой форме).

Альтернатива МБ – метод количественного ядерного магнитного резонанса (qNMR). ЯМР-спектроскопия достаточно давно зарекомендовала себя как ведущий метод качественного структурного анализа органических молекул. Однако для количественного анализа потенциал ЯМР был признан сравнительно недавно – когда точностные характеристики ЯМР-спектрометров и хроматографических приборов стали сопоставимы. В результате qNMR начал активно и широко использоваться для определения чистоты органических соединений.

Для получения дополнительной информации об интегральных характеристиках органических соединений и/или подтверждения их идентичности удобно и целесообразно использовать прямые методы – кулонометрию, криометрию, дифференциальную сканирующую калориметрию.

⁶ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – Международный союз теоретической и прикладной химии : официальный сайт. URL: <https://bigenc.ru/c/mezhdunarodnyi-soiuz-teoreticheskoi-i-prikladnoi-khimii-b25010>

Метод

Входящее в состав ГЭТ 208 оборудование в полной мере позволяет реализовать метод МБ [3].

Этап 1. В ходе первого этапа работы для каждого вещества были проведены теоретические исследования с целью установления перечня вероятных примесей с учетом технологических схем получения исследуемых веществ и изучения предложенных ранее подходов к оценке их чистоты ГОСТ 12525–85, ГОСТ 25828–83, ГОСТ 5833–75, ГОСТ 6038–79, [4–10] и др.

Этап 2. На втором этапе были выполнены экспериментальные исследования: определены оптимальные аналитические методы, разработаны процедуры измерений примесных компонентов, на основе чего с учетом требований ГОСТ 8.563–2009 разработаны методики характеристики чистых органических веществ.

Для каждого вещества проводили идентификацию основного компонента и определяли содержание примесей РС, ЛОС, НС и воды.

Изготовление СО

Чистые вещества, находящиеся при комнатной температуре в жидком агрегатном состоянии (н-додекан, н-гептан, н-гексадекан, бензол), были расфасованы по 1,5–3 см³ в токе аргона в стеклянные ампулы номинальной вместимостью 5 см³. Вещества, находящиеся при комнатной температуре в твердом агрегатном состоянии, были расфасованы по 50 мг (линдан), 100 мг (гексахлорбензол, резерпин, кофеин, антрацен) и 2 г (глюкоза, сахароза) в стеклянные флаконы (виалы) номинальной вместимостью 2 и 4 см³. Ампулы были запаяны с применением автомата шприцевого наполнения и запайки ампул Н101 с использованием кислородно-водородной газовой смеси. Флаконы герметично укупорены инертными септами и крышками с контролем вскрытия или алюминиевыми колпачками «под обжим». Первичная упаковка была этикетирована.

Результаты и обсуждение

Установление метрологических характеристик материала СО

Аттестованные значения СО были получены по методикам характеристики чистых органических веществ, включенным в комплект документации ГЭТ 208.

Идентификация основного компонента гексахлорбензола, н-додекана, н-гептана, н-гексадекана, гексахлорциклогексана, бензола, кофеина и антрацена выполнена методом ГХ–МС с использованием библиотек масс-спектров электронной ионизации NIST 14 и привлечением информации

по параметрам удерживания (хроматографические индексы удерживания).

Подтверждение подлинности сахарозы и глюкозы выполнено с применением метода ГХ–МС с предварительным получением триметилсилильных производных соответствующих веществ по процедуре, приведенной в [10]. Идентификацию зарегистрированных хроматографических пиков проводили с использованием электронной библиотеки масс-спектров NIST 17. В качестве критерия идентификации принимали совпадение масс-спектра аттестуемого вещества с библиотечным масс-спектром, если степень совпадения составляла не менее 75%. Подлинность глюкозы дополнительно подтверждена с использованием реакции с реактивом Фелинга.

Идентификация резерпина проведена с применением метода ВЭЖХ–УФДМ/СР путем сравнения экспериментальных УФ-спектров (спектральных свойств) аттестуемого образца с литературными. В качестве критерия идентификации ОК принимали совпадение спектральных отношений (волновых чисел), полученных из экспериментальных данных и литературных спектров, а также самих спектров.

Значение массовой доли основного компонента w_B , %, для каждого чистого вещества рассчитывали по формулам общего вида

$$w_B = 100 - \sum w_n, \quad (1)$$

где w_n – массовая доля примесного компонента (суммы компонентов) n -ой группы примесей, %;

n – количество групп примесей (3 или 4);

$$\sum w_n = w_{PC} + w_{ЛОС} + w_{НС} + w_{H_2O}, \quad (2)$$

где w_{PC} – массовая доля РС (суммарно), %;

$w_{ЛОС}$ – массовая доля ЛОС (суммарно), %;

$w_{НС}$ – массовая доля НС, %;

w_{H_2O} – массовая доля воды, %.

Результаты измерений содержания примесных компонентов (суммарно) в чистых веществах обобщены в табл. 4. Предел количественного определения примесей устанавливали для каждого вещества индивидуально с учетом его специфики и экономической целесообразности при серийном производстве СО (стоимость и доступность материала СО).

Модель измерений законченного процесса характеристики для оценивания неопределенности учитывала все факторы, которые могут внести существенный вклад в неопределенность аттестованного СО. Поэтому

Таблица 4. Результаты измерений содержания примесных компонентов чистых органических веществ
Table 4. The measurement results of the content of impurity components

Компонент	Массовая доля примеси РС, %	Массовая доля примеси ЛОС, %	Массовая доля воды, %	Массовая доля примеси НС, %	Массовая доля компонента, %
Антрацен	0,294 ± 0,083	< 0,004	0,0009 ± 0,0002	0,007 ± 0,001	99,70 ± 0,11
Кофеин	< 0,001	< 0,004	< 0,05	0	99,97 ± 0,03
Резерпин	0,282 ± 0,064	0,017 ± 0,006	< 0,05	0	99,70 ± 0,14
Глюкоза	0,21 ± 0,06	< 0,001	0,097 ± 0,002	< 0,005	99,69 ± 0,10
Сахароза	< 0,02	< 0,001	< 0,01	< 0,005	99,98 ± 0,02
н-Гексадекан	1,10 ± 0,10		< 0,01	< 0,0005	98,89 ± 0,10
Бензол	0,0135 ± 0,0034		0,0095 ± 0,0014	< 0,0005	99,68 ± 0,02
н-Гептан	0,786 ± 0,012		0,0022 ± 0,0002	< 0,0035	99,21 ± 0,05
н-Додекан	0,986 ± 0,150		0,0048 ± 0,0007	< 0,0005	99,01 ± 0,31
Гексахлор-бензол	1,177 ± 0,228		< 0,010	< 0,005	98,82 ± 0,26
Линдан	1,952 ± 0,210		< 0,010	< 0,005	98,05 ± 0,29

с учетом требований РМГ 93–2015, ГОСТ 8.315-2019, ГОСТ ISO Guide 35–2015 для установления суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения экспериментальных партий СО были оценены и учтены возможные вклады от неоднородности и нестабильности СО.

В качестве компонентов-индикаторов при исследовании однородности и стабильности СО были выбраны примеси РС (сумма РС или индивидуальные РС, обнаруженные в материале СО в макроколичестве). Измерения содержания примесей РС выполняли по методикам характеристики чистых веществ.

Исследование долговременной стабильности СО выполнено методом ускоренного старения. Учитывая рекомендованный диапазон температур хранения СО, исследование изохронной стабильности проводили при опорной температуре +2 °С (для додекана, гексадекана и бензола), +4 °С (для линдана, гексахлорбензола, гептана, сахарозы и глюкозы), –10 °С (для антрацена), –18 °С (для кофеина и резерпина) и температуре испытаний +44 °С (для додекана, гексадекана, линдана и гексахлорбензола), +45 °С (для бензола, гептана, антрацена, кофеина и резерпина), +50 °С (для сахарозы и глюкозы). Продолжительность исследования стабильности τ (в сут.) оценивали по формуле

$$\tau = \frac{T}{2^{\frac{t_1 - t_0}{10}}}, \quad (3)$$

где T – предполагаемый срок годности экземпляра СО; t_0, t_1 – температура хранения материала СО и температура хранения СО при ускоренном старении.

При фиксированных значениях температуры хранения и исходя из предполагаемого срока годности СО не менее трех лет продолжительность исследования стабильности τ составила 14 суток (для кофеина и резерпина), 24 дня (для антрацена), 45 суток (для сахарозы и глюкозы), 56 суток (для бензола), 60 суток (для додекана и гексадекана), 64 дня (для гептана), 68 суток (для линдана и гексахлорбензола).

Расчет стандартной неопределенности от нестабильности СО выполнен по формулам, приведенным в РМГ 93–2015.

Статистически значимого изменения за период исследования стабильности не обнаружено. По результатам исследований сделан вывод о стабильности СО при выбранных температурах хранения и транспортирования и установлен срок годности СО – 3 года.

Расчет бюджета неопределенности аттестованных характеристик СО проводили по формуле общего вида

$$u_c(w_B) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2}, \quad (4)$$

где $u_c(w_B)$ – суммарная стандартная неопределенность, %;

u_{char} – стандартная неопределенность характеристики СО (определение аттестованного значения), %;

u_h – стандартная неопределенность от неоднородности СО, %;

u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности СО, %.

Расширенную неопределенность U (при $k = 2$, $P = 0,95$), %, вычисляли по формуле

$$U = k \cdot u_c(w_B). \quad (5)$$

Результаты расчетов для экспериментальных партий СО обобщены в табл. 5.

В результате проведенных исследований были аттестованы СО состава чистых органических веществ. Данные о метрологических характеристиках утвержденных типов СО обобщены в табл. 6. Принятые алгоритмы расчета суммарной стандартной неопределенности аттестуемых значений СО, учитывающие возможные вариации мультипликативного вклада стандартной неопределенности от характеристики материала СО и допускаемых вкладов стандартных неопределенностей от неоднородности и нестабильности СО, позволили создать СО наивысшей точности (по сравнению с традиционными СО). Для достижения этой цели интервал допускаемых

аттестованных значений СО состава сахарозы, гексадекана и линдана был разделен на два поддиапазона с допускаемыми значениями расширенной неопределенности.

Метрологические характеристики разработанных СО сопоставимы с метрологическими характеристиками аналогичных референтных материалов, выпускаемых зарубежными национальными метрологическими институтами и авторитетными производителями других стран (табл. 7).

В соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах разработанные СО выполняют функции эталонов сравнения, обеспечивая метрологическую прослеживаемость к ГЭТ 208.

Заключение

По результатам выполненных исследований разработаны и внесены в реестр утвержденных типов СО ФИФ ОЕИ одиннадцать новых типов стандартных образцов состава чистых органических веществ (н-додекан, н-гептан, н-гексадекан, бензол, гексахлорбензол, линдан, резерпин, кофеин, глюкоза, сахароза, антрацен) с установленной прослеживаемостью аттестованного значения массовой доли основного компонента в чистом веществе к ГЭТ 208.

Таблица 5. Расчет расширенной неопределенности СО

Table 5. Calculation of expanded uncertainty of RMs

Наименование стандартного образца	u_{char} , %	u_h , %	u_{stab} , %	$u_c(w_B)$, %	$U^{(1)}$ (при $k = 2$, $P = 0,95$), %
СО состава антрацена	0,050	0,013	0,010	0,053	0,11
СО состава кофеина	0,014	0,001	0,001	0,014	0,03
СО состава резерпина	0,043	0,021	0,014	0,050	0,10
СО состава глюкозы	0,031	0,007	0,007	0,034	0,07
СО состава сахарозы	0,009	–	–	0,009	0,02
СО состава н-гексадекана	0,050	–	–	0,050	0,10
СО состава бензола	0,008	0,001	0,001	0,008	0,02
СО состава н-гептана	0,008	0,005	0,005	0,011	0,02
СО состава н-додекана	0,150	0,030	0,020	0,154	0,31
СО состава гексахлорбензола	0,118	0,040	0,030	0,128	0,26
СО состава линдана	0,137	0,02	0,021	0,140	0,28

Примечание :

¹⁾ численно равно границам погрешности аттестованного значения СО $\pm \delta$ (в %) при $P = 0,95$.

Таблица 6. Метрологические характеристики СО по описанию типа СО

Table 6. Metrological characteristics of RMs according to the type description

Наименование стандартного образца	Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли компонента (w_B), %	Допускаемое значение расширенной неопределенности аттестованного значения $U^{(1)}$ (при $k=2$, $P=0,95$), %
СО состава антрацена	99,00–99,80	$0,36 \cdot (100-w_B)$
СО состава кофеина	99,70–99,96	$0,4 \cdot (100-w_B)$
	99,96–99,98	$0,9 \cdot (100-w_B)$
СО состава резерпина	99,3–99,85	$0,46 \cdot (100-w_B)$
СО состава глюкозы	99,50–99,85	$0,10^{(2)}$
СО состава сахарозы	98,70–99,95	$0,4 \cdot (100-w_B)^{(2)}$
	99,95–99,98	$0,9 \cdot (100-w_B)^{(2)}$
СО состава н-гексадекана	98,00–99,89	$0,10^{(2)}$
СО состава бензола	99,90–99,98	$0,8 \cdot (100-w_B)$
СО состава н-гептана	99,00–99,90	0,02
СО состава н-додекана	98,40–99,70	$0,284 \cdot (100-w_B) + 0,03$
СО состава гексахлорбензола	97,50–99,00	$0,2 \cdot (100-w_B) + 0,02$
	99,00–99,55	$0,2 \cdot (100-w_B) + 0,05$
СО состава линдана	96,50–99,00	$0,14 \cdot (100-w_B) + 0,02$
	99,00–99,70	$0,12 \cdot (100-w_B) + 0,04$

Примечания:

¹⁾ численно равно границам погрешности аттестованного значения $CO \pm \delta$ (в %) при $P=0,95$;²⁾ приведены значения относительной расширенной неопределенности.

Таблица 7. Сравнительные характеристики ССО ВНИИМ и референтных материалов зарубежных производителей

Table 7. Comparison characteristics of VNIIM CRMs and foreign reference materials

Чистое вещество	ВНИИМ		Зарубежный производитель	
	Номер СО	Массовая доля основного компонента, %	Номер RM	Массовая доля основного компонента, %
Гексахлорбензол	ГСО 12101–2022	$98,82 \pm 0,26$	DRE-C14160000	$99,90 \pm 0,30$
н-Додекан	ГСО 12133–2023	$99,01 \pm 0,31$	TraceCERT 92064	$99,3 \pm 0,3$
н-Гептан	ГСО 12062–2022	$99,21 \pm 0,05$	PHR1554	$99,5 \pm 0,1$
Бензол	ГСО 11988–2022	$99,68 \pm 0,02$	CRM PHR1310	$99,9 \pm 0,1$
н-Гексадекан	ГСО 11731–2021	$98,89 \pm 0,10$	RM 78293	$99,4 \pm 2,0$
Линдан	ГСО 12102–2022	$98,05 \pm 0,29$	CRM NMIP 1332	$99,7 \pm 0,4$
Глюкоза	ГСО 11989–2022	$99,69 \pm 0,10$	SRM 917c	$99,7 \pm 0,3$
Сахароза	ГСО 12134–2023	$100,00 \pm 0,03$	SRM 917f	$99,7 \pm 0,3$

Окончание табл. 7
End of Table 7

Чистое вещество	ВНИИМ		Зарубежный производитель	
	Номер СО	Массовая доля основного компонента, %	Номер RM	Массовая доля основного компонента, %
Антрацен	ГСО 12059–2022	99,70 ± 0,11	RM DRE-C20520000	99,52 ± 0,71
Кофеин	ГСО 12060–2022	99,97 ± 0,03	TraceCERT 92064	99,9 ± 0,4
Резерпин	ГСО 12061–2022	99,70 ± 0,14	PHR1750	99,2 ± 0,4

Для изготовления СО были использованы коммерчески доступные чистые вещества. Определение массовой доли основного компонента в чистых веществах выполнено косвенным методом массового баланса «100 % минус сумма примесей» в соответствии с разработанными методиками характеристики чистых веществ, включенными в комплект эталонной документации ГЭТ 208-2024.

СО представляют собой чистые вещества, расфасованные в стеклянные ампулы (н-додекан, н-гептан, н-гексадекан, бензол) или флаконы (гексахлорбензол, линдан, резерпин, кофеин, глюкоза, сахароза, антрацен). Массовая доля основного компонента СО находится в диапазоне от 98,00 до 99,99 %, относительная расширенная неопределенность (при $k=2$, $P=0,95$) не превышает 0,5 %. Срок годности СО установлен методом ускоренного старения и составляет 3 года при соблюдении условий хранения. Установлено, что метрологические характеристики СО сопоставимы с метрологическими характеристиками аналогичных СО зарубежного производства. Разработанные СО прошли метрологическую экспертизу и внесены в Реестр утвержденных типов стандартных образцов ФИФ ОЕИ.

Теоретическая значимость полученных результатов состоит в разработке измерительных технологий и нормативных документов, которые необходимы для серийного производства СО и могут быть использованы в качестве основы при аттестации других – однотипных органических веществ.

Практическая значимость выполненных исследований заключается в расширении метрологического сервиса, предоставляемого российским потребителям СО. Описанные в статье СО в настоящий момент коммерчески доступны для всех заинтересованных лиц и практически закрывают потребность в метрологическом обеспечении испытаний и поверки большинства универсальных хроматографических приборов (газовые, жидкостные и газожидкостные хроматографы с разными типами детекторов, анализаторы нефтепродуктов),

используемых в области органического анализа. Кроме того, разработанные СО передают соответствующие единицы величин от ГЭТ 208 вторичным и разрядным рабочим эталонам, а также обеспечивают метрологическую прослеживаемость результатам измерений, получаемым в аналитических лабораториях в различных сферах деятельности, включая пищевую и химическую промышленность, охрану окружающей среды и научные исследования.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской работы «Разработка стандартных образцов состава органических компонентов в целях комплексного решения задачи обеспечения метрологической прослеживаемости», шифр «Поверка – ГЭТ 208». Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Авторы выражают благодарность руководству ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» и лично генеральному директору Антону Николаевичу Пронину за постановку данной темы за счет внутренних средств организации.

Acknowledgments: The study was performed as part of the research work «Development of reference materials of the composition of organic components in order to comprehensively solve the problem of ensuring metrological traceability», code «Verification – GET 208». All measurements were carried out using the equipment of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.

The authors express their gratitude to the management of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology and personally to Anton N. Pronin, General Director of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, for the statement of this topic at the expense of the organization's internal funds.

Вклад соавторов: Крылов А. И. – руководство научно-исследовательской работой, разработка концепции исследования, проверка и редакция текста статьи; Михеева А. Ю. – курирование исследования, валидация

результатов исследования, осуществление формального анализа, оформление документов по испытаниям СО в целях утверждения типа; Ткаченко И. Ю. – курирование исследований, осуществление формального анализа, организация работ по производству СО, оформление документов по разработке и испытаниям СО в целях утверждения типа, подготовка проекта статьи; Максакова И. Б. – анализ экспериментальных данных, оформление документов по испытаниям СО в целях утверждения типа; Ушал И. Э. – анализ экспериментальных данных, оформление документов по разработке СО; Иванова А. Ю. – проведение исследовательских работ, оформление документов по разработке СО; Будко А. Г. – проведение исследовательских работ, оформление документов по разработке СО; Харитонов С. Г. – проведение исследовательских работ, оформление документов по разработке СО; Спирин С. В. – проведение исследовательских работ.

Contribution of the authors: Krylov A. I. – management of research work, development of the research concept, revision of the text; Mikheeva A. Yu. – supervision of the study, validation of the study results, implementation of formal analysis, preparation of documents for testing of CRMs for type approval; Tkachenko I. Yu. – supervision of research, implementation of formal analysis, organization of work on the production of reference materials, preparation of documents for the development and testing of CRMs for type approval, preparation of a draft article; Maksakova I. B. – analysis of experimental data, preparation of documents for testing of CRMs for type approval; Ushal I. E. – analysis

of experimental data, preparation of documents for the development of CRMs; Ivanova A. Yu. – research work, preparation of documents for the development of CRMs; Budko A. G. – research work, preparation of documents for the development of CRMs; Kharitonov S. G. – research work, preparation of documents for the development of CRMs; Spirin S. V. – research work.

Конфликт интересов: Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на II Всероссийской конференции участников Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГССО) (г. Москва, 14 апреля 2022 г.). Материал статьи допущен к публикации после доработки тезисов доклада, оформления статьи и проведения процедуры рецензирования.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Автор А. И. Крылов является членом редакционного совета журнала «Эталоны. Стандартные образцы».

Conflict of interest: The material of the article was prepared on the basis of a report presented at the II All-Russian Conference of Participants of the State Service for Reference Materials of the Composition and Properties of Substances and Materials (GSSO) (Moscow, April 14, 2022). The material of the article was approved for publication after finalizing the abstracts of the report, designing the article, and conducting the review procedure.

The authors declare no conflict of interest. A. I. Krylov is a member of the Editorial Board of the journal «Measurement Standards. Reference Materials».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Михеева А. Ю., Будко А. Г., Крылов А. И. Алгоритм определения чистоты чистых органических веществ фталатов косвенным методом массового баланса // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 3. С. 41–55. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-3-41-55>
2. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины=International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM) / Пер. с англ. и фр. 2-е изд., испр. СПб. : НПО Профессионал, 2010. 82 с.
3. Михеева А. Ю., Ткаченко И. Ю., Крылов А. И. Прослеживаемость в органическом анализе. Часть 2. Государственный первичный эталон в области органического анализа ГЭТ 208: границы компетенции и сферы применения // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 5. С. 3–33. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-7-33>
4. Михеева А. Ю., Крылов А. И., Будко А. Г. Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 5–18. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>
5. Pavlovich O. N. Separation of high-purity phenanthrene and anthracene from the anthracene fraction of coal tar // Coke and Chemistry. 2012. Vol. 55, № 6. P. 247–248.
6. Preparation of a reserpine certified reference material for calibration and analysis of liquid chromatography / J. Zhou [et al.] // Accreditation and Quality Assurance. 2020. Vol. 25. P. 51–60. <https://doi.org/10.1007/s00769-019-01412-9>
7. Михеева А. Ю., Крылов А. И., Будко А. Г. Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 4–18. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>

8. Shehata A. B., Rizk M. S., Rend E. A. Certification of caffeine reference material purity by ultraviolet/visible spectrophotometry and high-performance liquid chromatography with diode-array detection as two independent analytical method // *Journal of Food and Drug Analysis*. 2016. Vol. 24, Iss. 4. P. 703–715. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.06.009>
9. Zitko V. Hexachlorobenzene. In: *Persistent Organic Pollutants* // *Persistent Organic Pollutants*: H. Fiedler eds. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003. Vol. 30. https://doi.org/10.1007/10751132_5
10. Knapp D. R. *Handbook of analytical derivatization reaction*. A Wiley Interscience publication, 1979. 768 p.

REFERENCES

1. Mikheeva A. Yu., Budko A. G., Krylov A. I. Algorithm for determining the purity of pure organic substances of phthalates by the indirect method of mass balance. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(3):41–55. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-3-41-55>
2. International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM). Accessed October 20, 2022. https://www.iso.org/sites/JCGM/VIM/JCGM_200e_FILES/MAIN_JCGM_200e/Start_e.htm
3. Mikheeva A. Yu., Tkachenko I. Yu., Krylov A. I. Traceability in organic analysis. Report 2. State primary standard in the field of organic analysis GET 208: Limits of competence and scope of application. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(5):7–33. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-7-33>
4. Mikheeva A. Y., Krylov A. I., Budko A. G. An algorithm for determining the purity of organic substances, suitable for separation or purification by distillation. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):5–18. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>
5. Pavlovich O. N. Separation of high-purity phenanthrene and anthracene from the anthracene fraction of coal tar. *Coke and Chemistry*. 2012;55(6):247–248.
6. Zhou J., Huang Y., Chen L., Xu J., Lin K., Mao Y. et al. Preparation of a reserpine certified reference material for calibration and analysis of liquid chromatography. *Accreditation and Quality Assurance*. 2020;25:51–60. <https://doi.org/10.1007/s00769-019-01412-9>
7. Mikheeva A. Yu., Krylov A. I., Budko A. G. Algorithm for determining the purity of organic substances suitable for isolation or purification by distillation. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):4–18. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>
8. Shehata A. B., Rizk M. S., Rend E. A. Certification of caffeine reference material purity by ultraviolet/visible spectrophotometry and high-performance liquid chromatography with diode-array detection as two independent analytical method. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2016;24(4):703–715. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2016.06.009>
9. Zitko V. Hexachlorobenzene. In: Fiedler H. (eds). *Persistent Organic Pollutants. The Handbook of Environmental Chemistry*. Springer; 2003(30). https://doi.org/10.1007/10751132_5
10. Knapp D. R. *Handbook of analytical derivatization reaction*. A Wiley Interscience publication; 1979: 768.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Certification of Standard Reference Material® 917d D Glucose (Dextrose) // NIST [website]. <https://doi.org/10.6028/NIST.SP.260–232> (дата обращения: 20.03.2023).

Certificate of Analysis SRM 917c D-Glucose // MERCK [website]. <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/sial/nist917c>. (Accessed 20 March 2023).

ГОСТ 12525–85 Цетан эталонный. Технические условия = Grade reference cetane. Specifications. М. : Стандартинформ, 2009. 5 с.

ГОСТ 25828–83 Гептан нормальный эталонный = Standard n-heptane. Specifications. Технические условия. М. : Стандартинформ, 2009. 4 с.

ГОСТ 5833–75 Реактивы. Сахароза. Технические условия = Reagents Saccharose. Specifications. М. : Издательство стандартов, 1993. 12 с.

ГОСТ 6038–79 Реактивы. D-глюкоза. Технические условия = Reagents. D-Glucose. Specifications. М. : ИПК Издательство стандартов, 2002. 6 с.

ГОСТ ISO 17511–2011 МГС. Изделия медицинские для диагностики in vitro. Измерение величин в биологических пробах. Метрологическая прослеживаемость значений, приписанных калибраторам и контрольным материалам. М. : Стандартинформ, 2013. 31 с.

ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М. : Стандартинформ, 2017. 65 с.

ГЭТ 208–2024 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 / институт-хранитель ВНИИМ им. Д. И. Менделеева // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2019.

URL: https://oeianalitika.ru/kurilka/order_info.php?order_id=521366&ysclid=lsvml9j7bu421572

РМГ 93–2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М. : Стандартинформ, 2016. 32.

ФС.2.1.0034.15 Сахароза // Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание. Том III [Электронный ресурс]. URL: <http://pharmacosropeia.ru/fs-2-1-0034-15-saharoza> (дата обращения: 20.03.2023).

Об утверждении государственной поверочной схемы 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 208–2019: Приказ Росстандарта Российской Федерации № 988 от 10 июня 2021 г.

<https://www.rst.gov.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/251309> (дата обращения: 21.01.2023).

Об утверждении Государственного первичного эталона 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 208–2019: Приказ Росстандарта Российской Федерации от 27 декабря 2019 г. № 3390 // Министерство промышленности и торговли Российской Федерации Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии : официальный сайт.

URL: <https://www.rst.gov.ru/portal/gost/home/activity/documents/orders#/order/137053> (дата обращения: 21.01.2023).

Об утверждении Положения о признании результатов калибровки при поверке средств измерений в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений : Постановление Правительства Российской Федерации от 2 апреля 2015 г. № 311 // портал ГАРАНТ.РУ : официальный сайт. URL: <https://base.garant.ru/70945668/?ysclid=lt8hl7e41b682779448>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ткаченко Ирина Юрьевна – руководитель сектора производства стандартных образцов научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

e-mail: i.y.tkachenko@vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4079-6301>

Михеева Алена Юрьевна – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

e-mail: may@b10.vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

Researcher ID: B-6506–2019

Ушал Инна Эдвардовна – канд. биол. наук, руководитель лаборатории разработки, испытаний и производства стандартных образцов научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

e-mail: i.e.ushal@vniim.ru

Иванова Анна Юрьевна – канд. хим. наук, старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

e-mail: a.yu.ivanova@vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina Y. Tkachenko – Head of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovsky ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: i.y.tkachenko@vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0002-4079-6301>

Alena Y. Mikheeva – Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovskiy ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: may@b10.vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

Researcher ID: B-6506–2019

Inna E. Ushal – Cand. Sci. (Biol.), Head of the laboratory for the development, testing and production of reference materials of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovsky ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: i.e.ushal@vniim.ru

Anna Y. Ivanova – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovsky ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: a.yu.ivanova@vniim.ru

Будко Александра Германовна – научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

e-mail: aa@b10.vniim.ru

<https://ORCID.org/0000-0002-4288-2916>

Researcher ID: O-8550-201

Харитонов Сергей Геннадиевич – ведущий инженер научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

e-mail: s. g.kharitonov@vniim.ru

Максакова Ирина Борисовна – руководитель лаборатории неорганического анализа научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

e-mail: i. b.maksakova@vniim.ru

Спирин Сергей Владимирович – и. о. руководителя лаборатории органического анализа научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19

e-mail: s. v.spirin@vniim.ru

Крылов Анатолий Иванович – д-р хим. наук, руководитель отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19

e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Alexandra G. Budko – Researcher of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovskiy ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: aa@b10.vniim.ru

<https://ORCID.org/0000-0002-4288-2916>

Researcher ID: O-8550-2018

Sergey G. Kharitonov – Leading Engineer of the of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis,, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovsky ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: s. g.kharitonov@vniim.ru

Irina B. Maksakova – Head of the laboratory of inorganic analysis of the of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis,, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovsky ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: i. b.maksakova@vniim.ru

Sergey V. Spirin – Acting Head of the laboratory of organic analysis of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovsky ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: s. v.spirin@vniim.ru

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Head of the of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)

19 Moskovsky ave., Saint Petersburg, 190005, Russia

e-mail: akrylov@b10.vniim.ru