

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.034:543.612.2:546.14

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-3-40-61>



# Разработка стандартного образца состава бромида калия

А. В. Собина , Е. П. Собина , А. Ю. Шимолин

Уральский научно-исследовательский институт метрологии –  
филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

[sobinaav@uniim.ru](mailto:sobinaav@uniim.ru)

**Аннотация:** Получение достоверных результатов измерений содержания компонентов в составах различных объектов требует применения стандартных образцов с аттестованным содержанием интересующего компонента. Простое вещество бром – летучая ядовитая жидкость – не может выступать исходным материалом для приготовления стандартного образца состава химического элемента брома. Оптимальным материалом для такого стандартного образца является соль брома – бромид калия.

Цель представленного в статье исследования – разработать сертифицированный стандартный образец состава бромида калия на основе одноименной соли высокой чистоты с аттестованной характеристикой «массовая доля бромида калия».

Измерения массовой доли основного компонента в бромиде калия проведены двумя способами. Первый, прямой, предполагал использование метода кулонометрического титрования с поправками на мешающие примеси, определенные методом ионной хроматографии. Второй, косвенный, основывался на схеме «100 процентов минус сумма примесей» и учитывал их ионные формы.

Показано, что прямой и косвенный способы установления массовой доли бромида калия дают согласующиеся результаты:  $(99,871 \pm 0,029)$  и  $(99,873 \pm 0,017)\%$  соответственно. Проведены исследования однородности, кратковременной и долговременной стабильности методом кулонометрического титрования. В итоге разработан стандартный образец состава бромида калия ГСО 12300-2023 с интервалом аттестованных значений массовой доли бромида калия  $(99,5\text{--}100)\%$ , расширенной неопределенностью аттестованного значения  $0,05\%$  при  $k=2$ . Аттестованное значение и расширенная неопределенность массовой доли бромида калия для партии стандартного образца составили  $(99,87 \pm 0,05)\%$ .

Особенностью реализованного в данной работе косвенного способа определения массовой доли бромида калия является построение модели химического состава анализируемого объекта на основе априорных и экспериментальных данных с использованием двух базовых принципов при суммировании содержания примесей: условия материального (массового) баланса и принципа электронейтральности. Описанный косвенный способ является достаточно общим, для высокочистых солей позволяет достичь относительной расширенной неопределенности при  $k=2$  менее  $0,02\%$ . В аналитической практике указанный способ применим для оценивания чистоты других солей металлов, когда требуется высокая точность.

Представленный в публикации сертифицированный стандартный образец может быть использован для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений как в титриметрии в осадительном титровании, так и в элементном анализе. Он уместен также для приготовления или контроля аттестованных значений стандартных образцов состава раствора бромид-ионов, в том числе в многокомпонентной смеси с другими анионами.

**Ключевые слова:** чистота соли, бромид калия, массовая доля основного компонента, кулонометрическое титрование, массовая доля примесей, государственный первичный эталон, сертифицированный стандартный образец, ГЭТ 176, масс-спектрометрия с индуктивно связанный плазмой, ионная хроматография

**Для цитирования:** Собина А. В., Собина Е. П., Шимолин А. Ю. Разработка стандартного образца состава бромида калия // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 3. С. 40–61. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-3-40-61>

Статья поступила в редакцию 11.06.2025; одобрена после рецензирования 09.09.2025; принята к публикации 25.09.2025.

## REFERENCE MATERIALS

Research Article

# Development of a Reference Material for Potassium Bromide Composition

Alena V. Sobina  , Egor P. Sobina , Alexander Yu. Shimolin 

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia

 sobinaav@uniim.ru

**Abstract:** To obtain reliable measurement results for the content of components in various materials, reference materials with certified content of the studied component are required. Elemental bromine, being a volatile and toxic liquid, is unsuitable as a source material for the preparation of a reference material for the chemical element bromine. The most optimal choice for the reference material is a bromine salt – potassium bromide.

The aim of the study is to develop a certified reference material for composition of potassium bromide based on the same high-purity salt with the certified characteristic «mass fraction of potassium bromide». The mass fraction of the main component in potassium bromide was measured using two methods: a direct method employing coulometric titration with corrections for interfering impurities determined by ion chromatography, and an indirect method based on the scheme of 100 % minus the sum of impurities, taking into account their ionic forms.

It is shown that the direct and indirect methods for determining the mass fraction of potassium bromide yield consistent results:  $(99.871 \pm 0.029)$  and  $(99.873 \pm 0.017)\%$ , respectively. Studies of homogeneity, as well as short-term and long-term stability, were conducted using the coulometric titration. A reference material for potassium bromide composition, GSO 12300-2023, was developed with an interval of certified values of the mass fraction of potassium bromide  $(99.5\text{--}100)\%$  and an expanded uncertainty of the certified value of  $0.05\%$  at  $k=2$ . The certified value and expanded uncertainty of the mass fraction of potassium bromide for a batch of the reference material were  $(99.87 \pm 0.05)\%$ .

A distinctive feature of the indirect method for determining the mass fraction of potassium bromide implemented in this work is the construction of a chemical composition model of the analyzed object. This model is based on both a priori and experimental data and utilizes two fundamental principles when summing impurity contents: the condition of material (mass) balance and the principle of electroneutrality. The described indirect method is sufficiently universal. For high-purity salts, it enables achieving a relative

expanded uncertainty (at  $k=2$ ) of less than 0.02 %. This method can be adopted in analytical practice for assessing the purity of other metal salts where high accuracy is required.

The developed certified reference material can be used to ensure the metrological traceability of measurement results in both titrimetry (precipitation titration) and elemental analysis. It can also be utilized for the preparation or control of certified values for reference materials of bromide ion solution composition, including those in multicomponent mixtures with other anions.

**Keywords:** salt purity, potassium bromide, mass fraction of the main component, coulometric titration, mass fraction of impurities, state primary standard, certified reference material, GET 176, inductively coupled plasma mass spectrometry, ion chromatography

**For citation:** Sobina A. V., Sobina E. P., Shimolin A. Yu. Development of a reference material for potassium bromide composition. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(3):40–61. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-3-40-61>

The article was submitted 11.06.2025; approved after reviewing 09.09.2025; accepted for publication 25.09.2025.

## Введение

Стандартные образцы (СО) состава чистых веществ и их растворов являются носителями информации о содержании аттестованных в них компонентов. Также они играют роль средств передачи единиц величин, характеризующих химический состав веществ и материалов, от государственного первичного эталона единиц величин, к которому реализована метрологическая прослеживаемость их аттестованных характеристик. СО необходимы для построения калибровочной (градуировочной) зависимости аналитического сигнала от содержания определяемого компонента для большинства инструментальных аналитических методов. Наилучшим исходным материалом для приготовления СО состава растворов элементов служат чистые металлы. Для элементов-неметаллов, а также щелочных и щелочноземельных металлов, нестабильных на воздухе, в качестве исходных веществ для приготовления СО чаще всего используют соли, в состав которых входит интересующий элемент [1]. В свете требований обеспечения метрологической прослеживаемости аналитических измерений вопросы оценки чистоты солей приобретают особую актуальность, что подтверждается, например, постоянным интересом международного метрологического сообщества к проведению и участию в международных ключевых сличениях по определению чистоты солей металлов под эгидой Консультативного Комитета по количеству

вещества – Метрология в химии и биологии Международного Бюро мер и весов [2–5], а также проектами Международного совета теоретической и прикладной химии IUPAC<sup>1</sup>, затрагивающими вопросы оценки чистоты веществ, соответствующей неопределенности и рисков принятия ложных решений при оценке соответствия вещества или материала [6–7].

Бром как чистое вещество представляет собой едкую, летучую жидкость и не может служить исходным материалом для приготовления сертифицированного СО состава химического элемента брома. В таких случаях общемировая практика – использовать соли интересующего элемента. Соль брома – бромид калия – с известным содержанием основного компонента может выступать исходным веществом для приготовления СО растворов бромид-ионов [1], а также использоваться в элементном анализе для обеспечения прослеживаемости измерений содержания калия и брома. Бромид калия также применяется в качестве установочного вещества в осадительной титриметрии (аргентометрии) в методиках определения содержания компонентов в различных объектах, а также совместно с броматом калия в качестве источника молекулярного брома для окислительно-восстановительного титрования [8–10]. Поэтому

<sup>1</sup> IUPAC Project 2019-012-1-500. Influence of a mass balance constraint on uncertainty of test results of a substance or material and risks in its conformity assessment, 2019. <https://iupac.org/project/2019-012-1-500> (дата обращения: 05.06.2025).

бромид калия является оптимальным объектом для исследования в целях создания СО на его основе сначала СО состава бромида калия, затем СО состава растворов бромид-ионов, в том числе многокомпонентных СО, где бромид-ионы присутствуют в смеси с другими анионами.

Общие подходы к оцениванию содержания основного компонента в чистых веществах на основе анализа примесного состава описаны в работах [11–14]. В руководстве<sup>2</sup> даны рекомендации по выбору способа оценки массовой доли основного компонента в чистых металлах в зависимости от целевой неопределенности результата измерений, приведен алгоритм расчета неопределенности для косвенного способа определения чистоты металлов на основе оценки примесей. В работах [15–17] приведены порядок действий и алгоритм оценки неопределенности измерений массовой доли основного компонента применительно к солям металлов на примере хлорида калия и йодата калия. Показано, что расхождение между результатами измерений массовой доли основного компонента на основе примесного состава с учетом и без учета ионных форм присутствующих примесей может быть существенным. Так, для сложного многокомпонентного объекта хлорида калия флотационного без учета ионных форм присутствующих примесей результат измерений массовой доли хлорида калия оказался на 1,9% выше результата, полученного с учетом ионных форм [16]. Для чистых солей металлов из-за меньшей доли примесей завышение в общем случае гораздо менее выражено и даже не всегда может быть значимым на уровне точности применяемых методов, как, например, в работе [18].

Цель настоящего исследования – продолжить экспериментальное опробование ранее изложенных прямого и косвенного способов<sup>3</sup> оцен-

<sup>2</sup> Vogl J. Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. P. 9.

<sup>3</sup> В данной статье термины «прямой способ» и «косвенный способ» определения чистоты веществ применяются в соответствии с терминологией, принятой Рабочей группой по неорганическому анализу Консультативного Комитета по количеству вещества – Метрология в химии и биологии (Consultative Committee on Amount of Substance – Metrology in Chemistry and Biology – CCQM) Международного

комитета чистоты солей металлов [15–17] и разработать СО состава бромида калия (КBr) на основе одноименной соли высокой чистоты с аттестованной характеристикой – массовой долей бромида калия и значениями погрешности/расширенной неопределенности аттестованных значений на уровне 0,05 % с установленной метрологической прослеживаемостью к единицам SI.

В задачи исследования входит:

- выполнить измерения и сопоставить результаты измерений массовой доли основного компонента в чистой соли бромида калия, полученных двумя способами: прямым (когда измеряют непосредственно массовую долю бромида калия методом кулонометрического титрования, измеряют мешающие примеси методом ионной хроматографии и вносят поправку на примеси) и косвенным (когда определяют содержание примесей методами масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой, ионной хроматографии и затем проводят расчет по схеме «100 % минус сумма примесей» с учетом ионных форм присутствия примесей);

- провести исследования однородности и стабильности материала СО; установить метрологические характеристики СО; провести испытания в целях утверждения типа СО.

## Материалы и методы

### Объект исследования

В качестве объекта был взят реагент калия бромистого (бромида калия) квалификации «ос. ч. 3-4» по ТУ 6-09-476-76<sup>4</sup>.

### Аппаратура для анализа

Массовую долю бромида калия в материале СО определяли по реакции осаждения с применением эталонной установки, реализующей метод кулонометрического титрования, входящей

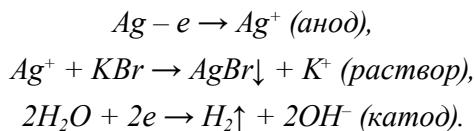
Комитета мер и весов (МКМВ). Понятия также применяются в МИ 3560–2016 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах» (ФГУП «УНИИМ», 2016). Не следует путать с терминологией прямых и косвенных измерений по РМГ 29–2013 «Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения» (М. : Стандартинформ, 2014).

<sup>4</sup> ТУ 6-09-476-76 Калий бромид (Калий бромистый).

в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176 [19].

### **Методы анализа**

Предварительно высушенную пробу бромида калия титровали ионами серебра (I), электролитически растворямыми с серебряного генераторного анода. При этом протекали реакции:



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

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

где  $m$  – масса определяемого вещества, г;  $M$  – молярная масса определяемого вещества, для бромида калия равная  $M = 119,0023$  г/моль [20];  $I$  – сила генераторного тока, А;  $t$  – время генерирования ионов серебра, с;  $z$  – число электронов, участвовавших в реакции ( $z = 1$ );  $F$  – постоянная Фарадея, принятая равной  $96\,485,332\,12$  Кл/моль<sup>5</sup>.

Для титрования применяли кулонометрическую ячейку вертикального типа. Во время проведения экспериментальных работ кулонометрическую ячейку затемняли с помощью светонепроницаемой полимерной пленки. Генераторным анодом служила серебряная пластина размером  $100 \times 10 \times 1$  мм. В качестве катода использовали платиновую сетку 300-3 по ГОСТ 6563<sup>6</sup>. Точку конца титрования (ТКТ) определяли потенциометрически с применением  $Ag$ -селективного электрода и анализатора жидкости, используемого в режиме измерений

<sup>5</sup> Mohr P. J. et al. CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants: 2022. <https://arxiv.org/pdf/2409.03787.pdf> (дата обращения: 05.06.2025).

<sup>6</sup> ГОСТ 6563–2016 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия.

ЭДС. Использованные методы анализа, аппаратура и определяемые с их помощью показатели приведены в табл. 1.

### **Результаты и обсуждение**

#### **Построение модели химического состава анализируемого объекта**

При построении модели химического состава бромида калия для вычисления массовой доли бромида калия опирались на априорные и экспериментальные данные, а также на фундаментальные закономерности и ряд предположений, которые приведем ниже.

1. В соответствии с уравнением материального баланса сумма содержания всех компонентов в анализируемой соли составляет 100%, т. е.

$$\sum_{i=1}^n w_i = 100\%, \quad (2)$$

где  $w_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента, %;  $n$  – количество компонентов.

2. В соответствии с принципом электронейтральности вещество (в нашем случае бромид калия) является незаряженным и имеет ионное строение; бромид калия легко растворяется в воде, поэтому, вероятно, все солеобразующие элементы входят в состав анионов и катионов, для которых справедливо уравнение

$$\sum_{i=1}^k v_{Z+,i} - \sum_{i=1}^{n-k} v_{Z-,i} = 0, \quad (3)$$

где  $n$  – количество компонентов (ионов);  $k$  – количество катионов;  $n-k$  – количество анионов;  $Z$  – заряд иона;  $v_i$  – содержание  $i$ -го иона, моль/кг (содержание компонента в единицах моль/кг показывает число молей данного компонента в 1 кг анализируемого образца).

3. Методом ионной хроматографии при разложении пробы бромида калия деионизированной водой подтверждено наличие примесных ионов:

– аниона  $Cl^-$  (результат измерений массовой доли хлорид-ионов составил  $w_{Cl^-} = 0,0642\%$ , относительная расширенная неопределенность 8% при  $k=2, p=0,95$ );

– катиона  $Na^+$  (результат измерений массовой доли ионов натрия  $w_{Na^+} = 0,0166\%$ , относительная расширенная неопределенность 7% при  $k=2, p=0,95$ ).

Таблица 1. Методы анализа, аппаратура и определяемые с их помощью показатели состава бромида калия

Table 1. Methods of analysis, equipment, and the determined characteristics of the potassium bromide composition

Метод анализа	Аппаратура	Реактивы, СО	Определяемый показатель
<i>Качественный анализ</i>			
Ионная хроматография	Ионный хроматограф Dionex Integrion (Thermo Fisher Scientific, США), оснащенный детектором по электропроводности	Вода деионизированная с удельной электрической проводимостью не более 1 мКСм/см; СО состава растворов ионов утвержденного типа	Присутствующие анионы и катионы
<i>Количественный анализ</i>			
Кулонометрическое титрование	Эталонная установка, реализующая метод кулонометрического титрования в составе ГЭТ 176*	Калий бромистый «ос. ч.»; натрий азотнокислый «х. ч.»; натрий уксуснокислый 3-водный «х. ч.»; уксусная кислота ледяная; этанол высокочистый; кислота азотная «ос. ч.»; вода деионизированная	Массовая доля анионов, образующих осадок с ионами серебра, в пересчете на бромид калия, %
МС-ИСП	Эталонная установка, реализующая метод МС-ИСП в составе ГЭТ 176* (на основе масс-спектрометра с индуктивно связанный плазмой NexION2000B (PerkinElmer Inc., США))	Вода деионизированная; кислота азотная «ос. ч.», дополнительно очищенная с помощью системы некипящей перегонки кислот; СО состава растворов ионов утвержденного типа; эталоны сравнения в виде чистых веществ из коллекции УНИИМ – филиала ВНИИМ им. Д. И. Менделеева	Массовая доля примесей, %

\* ГЭТ 176–2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии [19].

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

4. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (МС-ИСП) измерены массовые доли еще 68 элементов. Содержание 23 элементов превышает предел обнаружения масс-спектрометра: Na, Rb, Ca, Fe, Ti, Mg, Mo, Ba, Al, Hg, Cr, Mn, Co, As, Sr, Pd, Ag, Pt, Bi, Ni, Cu, Pb, Cl (результаты приведены в табл. 2), из них значимые (с массовой долей более 0,001%) – Na и Rb.

5. Исходя из наиболее устойчивых степеней окисления для каждого из 68 элементов, сделали предположение о форме нахождения данного элемента в анализируемом объекте. Поскольку бромид калия растворим

в деионизированной воде без видимого нерастворимого остатка, предположили, что основные элементы примесей присутствуют в соли в виде следующих растворимых в воде катионов и анионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ .

Рассчитали содержания каждого элемента-примеси с учетом ионной формы путем умножения количества вещества элемента, полученного из результатов измерений его массовой доли методом МС-ИСП, на молярную массу иона (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения примесей в бромиде калия методами масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и ионной хроматографии (ИХ), предполагаемые ионные формы присутствия элементов в бромиде калия, значения эквивалентных содержаний ионной формы с учетом знака заряда (для вычисления избытка анионов или катионов), значения массовых долей компонентов в предполагаемой ионной форме с соответствующей расширенной неопределенностью, учтенных при вычислении результата определения массовой доли основного компонента косвенным способом

Table 2. Results of the determination of impurities in potassium bromide by inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography (IC); proposed ionic forms of the elements present in potassium bromide; values of the equivalent content of ionic forms taking into account the charge sign (for calculating the excess of anions or cations); values of the mass fractions of components in the proposed ionic form with the corresponding expanded uncertainty, taken into account when calculating the result of the determination of the mass fraction of the main component by the indirect method

№	Элемент	Массовая доля элемента %	Результат измерений (Result) или предел обнаружения (LOD)	Предполагаемая ионная форма	Содержание заряженной ионной формы/соединения, моль/кг	Массовая доля ионной формы/соединения, %	Расширенная неопределенность массовой доли ионной формы/соединения ( $k=2$ , $p=0,95$ ), %	Метод анализа
1	Li	0,000 0020	LOD	$\text{Li}^+$	0,000 0014	0,000 0010	0,000 00098	МС-ИСП
2	Be	0,000 00061	LOD	$\text{Be}^{2+}$	0,000 00067	0,000 00030	0,000 00030	МС-ИСП
3	B	0,000 10	LOD	$\text{BO}_3^{3-}$	-0,000 139	0,000 27	0,000 272	МС-ИСП
4	Na	<b>0,016 6</b>	Result	$\text{Na}^+$	0,007 23	0,016 6	0,001 162	ИХ
5	Mg	0,000 050	Result	$\text{Mg}^{2+}$	0,000 0415	0,000 050	0,000 015	МС-ИСП
6	Al	0,000 031	Result	$\text{Al}^{3+}$	0,000 0343	0,000 031	0,000 0093	МС-ИСП
7	Si	0,000 40	LOD	$\text{SiO}_4^{4-}$	-0,000 285	0,000 66	0,000 66	МС-ИСП
8	P	0,000 39	LOD	$\text{PO}_4^{3-}$	-0,000 190	0,000 60	0,000 60	МС-ИСП
9	S	0,000 01	LOD	$\text{SO}_4^{2-}$	-0,000 003 12	0,000 015	0,000 015	МС-ИСП
10	Cl	<b>0,064 2</b>	Result	$\text{Cl}^-$	-0,018 1	0,064 2	0,005 20	ИХ
11	Ca	0,000 83	Result	$\text{Ca}^{2+}$	0,000 414	0,000 83	0,000 25	МС-ИСП
12	Sc	0,000 020	LOD	$\text{Sc}^{3+}$	0,000 006 7	0,000 001 0	0,000 001 0	МС-ИСП
13	Ti	0,000 086	Result	$\text{Ti}^{4+}$	0,000 072	0,000 086	0,000 026	МС-ИСП
14	V	0,000 001 0	LOD	$\text{VO}^{2+}$	0,000 000 20	0,000 000 68	0,000 000 68	МС-ИСП
15	Cr	0,000 012	Result	$\text{Cr}^{3+}$	0,000 006 9	0,000 012	0,000 003 6	МС-ИСП
16	Mn	0,000 009 4	Result	$\text{Mn}^{2+}$	0,000 003 4	0,000 009 4	0,000 002 8	МС-ИСП
17	Fe	0,000 11	Result	$\text{Fe}^{3+}$	0,000 061	0,000 11	0,000 034	МС-ИСП
18	Co	0,000 001 5	Result	$\text{Co}^{2+}$	0,000 000 53	0,000 001 5	0,000 000 46	МС-ИСП
19	Ni	0,000 006 8	Result	$\text{Ni}^{2+}$	0,000 002 3	0,000 006 8	0,000 002 0	МС-ИСП
20	Cu	0,000 010	Result	$\text{Cu}^{2+}$	0,000 003 2	0,000 010	0,000 003 0	МС-ИСП
21	Zn	0,000 008 0	LOD	$\text{Zn}^{2+}$	0,000 001 2	0,000 004 0	0,000 004 0	МС-ИСП

**Продолжение табл. 2**  
**Continuation of Tabl. 2**

№	Элемент	Массовая доля элемента %	Результат измерений (Result) или предел обнаружения (LOD)	Предполагаемая ионная форма	Содержание заряженной ионной формы/соединения, моль/кг	Массовая доля ионной формы/соединения, %	Расширенная неопределенность массовой доли ионной формы/соединения ( $k=2$ , $p=0,95$ ), %	Метод анализа
22	Ga	0,000 000 46	LOD	Ga <sup>3+</sup>	0,000 000 10	0,000 000 23	0,000 000 23	MC-ИСП
23	Ge	0,000 000 10	LOD	Ge <sup>4+</sup>	0,000 000 03	0,000 000 050	0,000 000 05	MC-ИСП
24	As	0,000 058	Result	AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	-0,000 023	0,000 095	0,000 028 6	MC-ИСП
25	Se	0,000 020	LOD	SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,000 002 5	0,000 016	0,000 016	MC-ИСП
26	Rb	<b>0,001 45</b>	Result	Rb <sup>+</sup>	0,000 170	0,001 45	0,000 436	MC-ИСП
27	Sr	0,000 006 5	Result	Sr <sup>2+</sup>	0,000 000 74	0,000 006 5	0,000 001 9	MC-ИСП
28	Y	0,000 000 28	LOD	Y <sup>3+</sup>	0,000 000 05	0,000 000 14	0,000 000 14	MC-ИСП
29	Zr	0,000 004 6	LOD	ZrO <sup>2+</sup>	0,000 000 50	0,000 003 1	0,000 003 1	MC-ИСП
30	Nb	0,000 000 10	LOD	Nb <sup>2+</sup>	0,000 000 011	0,000 000 050	0,000 000 05	MC-ИСП
31	Mo	0,000 026	Result	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,000 005 4	0,000 043	0,000 013 00	MC-ИСП
32	Ru	0,000 000 32	LOD	Ru <sup>3+</sup>	0,000 000 047	0,000 000 16	0,000 000 16	MC-ИСП
33	Rh	0,000 002 2	LOD	Rh <sup>3+</sup>	0,000 000 32	0,000 001 1	0,000 001 11	MC-ИСП
34	Pd	0,000 014	Result	Pd <sup>4+</sup>	0,000 005 4	0,000 014	0,000 004 34	MC-ИСП
35	Ag	0,000 007 1	Result	Ag <sup>+</sup>	0,000 000 66	0,000 007 1	0,000 002 14	MC-ИСП
36	Cd	0,000 001 0	LOD	Cd <sup>2+</sup>	0,000 000 091	0,000 000 51	0,000 000 51	MC-ИСП
37	In	0,000 000 35	LOD	In <sup>3+</sup>	0,000 000 046	0,000 000 17	0,000 000 17	MC-ИСП
38	Sn	0,000 016	LOD	Sn <sup>2+</sup>	0,000 001 3	0,000 008 0	0,000 008 01	MC-ИСП
39	Sb	0,000 004 7	LOD	SbO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	-0,000 000 58	0,000 003 3	0,000 003 30	MC-ИСП
40	Te	0,000 005 1	LOD	TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,000 000 40	0,000 003 5	0,000 003 49	MC-ИСП
41	Cs	0,000 000 58	LOD	Cs <sup>+</sup>	0,000 000 022	0,000 000 29	0,000 000 29	MC-ИСП
42	Ba	0,000 054	Result	Ba <sup>2+</sup>	0,000 007 8	0,000 054	0,000 016 06	MC-ИСП
43	La	0,000 000 36	LOD	La <sup>3+</sup>	0,000 000 039	0,000 000 18	0,000 000 18	MC-ИСП
44	Ce	0,000 000 67	LOD	Ce <sup>4+</sup>	0,000 000 095	0,000 000 33	0,000 000 33	MC-ИСП
45	Pr	0,000 000 30	LOD	Pr <sup>3+</sup>	0,000 000 032	0,000 000 015	0,000 000 015	MC-ИСП
46	Nd	0,000 000 10	LOD	Nd <sup>3+</sup>	0,000 000 010	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
47	Sm	0,000 000 10	LOD	Sm <sup>3+</sup>	0,000 000 010	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
48	Eu	0,000 000 10	LOD	Eu <sup>3+</sup>	0,000 000 010	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
49	Gd	0,000 000 10	LOD	Gd <sup>3+</sup>	0,000 000 010	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
50	Tb	0,000 000 06	LOD	Tb <sup>3+</sup>	0,000 000 006	0,000 000 030	0,000 000 030	MC-ИСП
51	Dy	0,000 000 10	LOD	Dy <sup>3+</sup>	0,000 000 009	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
52	Ho	0,000 000 10	LOD	Ho <sup>3+</sup>	0,000 000 009	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП

Окончание табл. 2

End of Table 2

№	Элемент	Массовая доля элемента %	Результат измерений (Result) или предел обнаружения (LOD)	Предполагаемая ионная форма	Содержание заряженной ионной формы/соединения, моль/кг	Массовая доля ионной формы/соединения, %	Расширенная неопределенность массовой доли ионной формы/соединения ( $k=2$ , $p=0,95$ ), %	Метод анализа
53	Er	0,000 000 10	LOD	Er <sup>3+</sup>	0,000 000 009	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
54	Tm	0,000 000 06	LOD	Tm <sup>3+</sup>	0,000 000 005	0,000 000 030	0,000 000 030	MC-ИСП
55	Yb	0,000 000 10	LOD	Yb <sup>3+</sup>	0,000 000 009	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
56	Lu	0,000 000 06	LOD	Lu <sup>3+</sup>	0,000 000 005	0,000 000 030	0,000 000 030	MC-ИСП
57	Hf	0,000 000 10	LOD	Hf <sup>3+</sup>	0,000 000 008	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
58	Ta	0,000 001 5	LOD	Ta <sup>3+</sup>	0,000 000 12	0,000 000 74	0,000 000 74	MC-ИСП
59	W	0,000 019	LOD	WO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,000 001 05	0,000 012	0,000 012	MC-ИСП
60	Re	0,000 001 2	LOD	Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0,000 000 062	0,000 000 65	0,000 000 65	MC-ИСП
61	Os	0,000 000 41	LOD	[OsBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	-0,000 000 021	0,000 000 71	0,000 000 71	MC-ИСП
62	Ir	0,000 004 9	LOD	[IrBr <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>	-0,000 000 025	0,000 008 5	0,000 008 5	MC-ИСП
63	Pt	0,000 010	Result	Pt <sup>4+</sup>	0,000 002 06	0,000 010	0,000 003 0	MC-ИСП
64	Au	0,000 010	LOD	Au <sup>3+</sup>	0,000 000 76	0,000 005 0	0,000 005 0	MC-ИСП
65	Hg	0,000 038	Result	Hg <sup>2+</sup>	0,000 003 8	0,000 038	0,000 011	MC-ИСП
66	Tl	0,000 001 4	LOD	Tl <sup>+</sup>	0,000 000 035	0,000 000 71	0,000 000 71	MC-ИСП
67	Pb	0,000 003 2	Result	Pb <sup>2+</sup>	0,000 000 31	0,000 003 2	0,000 000 97	MC-ИСП
68	Bi	0,000 003 0	Result	Bi <sup>3+</sup>	0,000 000 43	0,000 003 0	0,000 000 89	MC-ИСП
69	Th	0,000 000 10	LOD	Th <sup>4+</sup>	0,000 000 009	0,000 000 050	0,000 000 050	MC-ИСП
70	U	0,000 000 05	LOD	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,000 000 002	0,000 000 029	0,000 000 029	MC-ИСП
71	K (excess)	0,041 8	Result	K <sup>+</sup>	-0,010 7	0,041 8	0,006 2	Расчет*

\* Значение поправки на неэквивалентное содержание примесных катионов и анионов, рассчитанное по уравнению электронейтральности, составило -0,010 7 моль/кг. Массовая доля катиона основы (K<sup>+</sup>), рассчитанная по уравнению электронейтральности, составила 0,041 8 %.

#### Примечания.

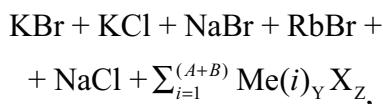
1. LOD – предел обнаружения, оцененный как три стандартных отклонения результатов измерений массовой доли элемента в растворе холостого опыта методом MC-ИСП.
2. Для необнаруженных элементов (отмеченных LOD в столбце 4) в дальнейших расчетах использовали значение массовой доли элемента, равное половине предела обнаружения (см. формулы (9) и (12)).

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

6. Поскольку по результатам расчетов на основе данных MC-ИСП сумма содержаний отрицательно заряженных ионов превышает сумму содержаний положительно заряженных ионов и разница с учетом знака заряда ионов составила  $\Delta=-0,010\,7$  моль/кг, предположили, что все анионы, присутствующие сверх эквивалентного

содержания катионов, связаны с ионом калия, являющимся элементом основы. В предлагаемом подходе нет необходимости выяснить, какой катион связан с каким анионом, т. к. для вычисления избытка ионов калия достаточно из суммарного содержания всех анионов вычесть суммарное содержание всех катионов.

Для большей наглядности упрощенную модель химического состава бромида калия можно представить в виде следующей смеси (рис. 1):



где  $A$  – число обнаруженных катионов, связанных с анионами  $X^{Y-}$  в растворимые в воде соединения;  $B$  – число необнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения использованного аналитического оборудования), связанных с анионами  $X^{Y-}$  в растворимые в воде соединения;  $Y, Z$  – индексы, соответствующие числу атомов в молекуле соли и показывающие заряд аниона или катиона соответственно.

Из представленной модели видно, что даже чистая соль бромида калия при детальном рассмотрении не является соединением стехиометрического состава (исследуемой соли бромида калия соответствует модель (б) на рис. 1). Поэтому приготовление по измеренной массе растворов бромида калия заданной массовой концентрации исходя только из теоретической стехиометрии и без учета фактической чистоты соли может приводить к систематическим смещениям массовой концентрации приготовленных растворов. Следует отметить, что до сих пор такой подход без учета чистоты соли и ее стехиометрии широко

распространен на практике, однако не может быть оправдан в случае проведения высокоточных измерений.

### Прямой способ измерений массовой доли основного компонента

Методика измерений массовой доли основного компонента в бромиде калия методом кулонометрического титрования описана в эксплуатационной документации на ГЭТ 176. Поскольку применяемая кулонометрическая методика предполагает электрогенерирование ионов серебра, которые могут осаждать не только бромид-ионы, но и другие анионы, то измеряемую величину, результат измерения которой получен методом кулонометрического титрования, корректно называть массовой долей анионов, образующих осадок с ионами серебра, в пересчете на бромид калия.

Уравнение измерений массовой доли анионов, образующих осадок с ионами серебра, в пересчете на бромид калия (без поправок на примеси) методом кулонометрического титрования имеет вид

$$w_{\text{осад.}}^{\text{CT}} = 100\% \cdot M_{\text{KBr}} \cdot \frac{U / R \cdot t}{z \cdot F \cdot m_{\text{KBr}}}, \quad (4)$$

где  $w_{\text{осад.}}^{\text{CT}}$  – массовая доля анионов, образующих осадок с ионами серебра, в пересчете на бромид калия,%;  $U$  – значение напряжения генераторного тока, В;  $t$  – время генерирования тока, с;

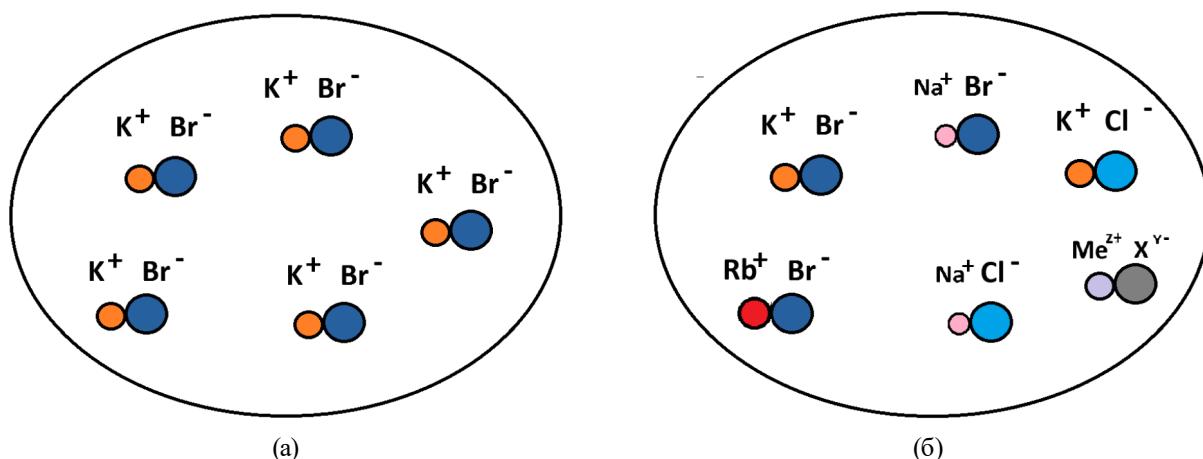


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 1. Упрощенная модель бромида калия: (а) модель соли с идеальной стехиометрией; (б) модель соли с учетом наличия нестехиометрии, рассматриваемая в данной статье

Fig. 1. Simplified model of potassium bromide: (a) a salt model with ideal stoichiometry; (b) a salt model accounting for non-stoichiometry, which is discussed in the article

$M_{KBr}$  – молярная масса бромида калия, г/моль ( $M=119,002\,3$  г/моль) [20];  $z$  – число электронов, участвующих в реакции ( $z=1$ );  $F$  – постоянная Фарadays, Кл/моль ( $F=96\,485,332\,12$  Кл/моль)<sup>7</sup>;  $m_{KBr}$  – масса навески бромида калия с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г;  $R$  – сопротивление резистора, Ом.

Результат измерений содержания анионов, образующих осадок с ионами серебра, в пересчете на бромид калия (без поправок на примеси), полученный как среднее арифметическое восьми определений, представлен в табл. 3.

Для нахождения массовой доли именно бромида калия необходимо в результат измерений, полученный методом кулонометрического титрования, внести поправку на мешающие ионы – анионы-осадители серебра (кроме бромид-иона). Исходя из требований ТУ 6-09-476-76 на реактив бромида калия квалификации «ос. ч. 3-4», подозревали присутствие хлорат-, бромат-, йодид-, хлорид- и сульфат-ионов. Из перечисленных

<sup>7</sup> Mohr P. J. et al. CODATA...: 2022. <https://arxiv.org/pdf/2409.03787> (дата обращения: 05.06.2025).

анионов методом ионной хроматографии были обнаружены только хлорид-ионы (0,068%). Кроме того, методами ионной хроматографии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой проверили наличие примесей катионов (или элементов, присутствующих в виде катионов), т. к. значимое присутствие (более 0,001 %) могло оказывать влияние на результат измерений массовой доли бромида калия. Было обнаружено значимое присутствие ионов натрия (0,016 6 %), рубидия (0,001 45 %), кальция (0,000 83 %). В результат кулонометрического титрования перед вычислением массовой доли бромида калия вносили поправки на хлорид-ионы, которые осаждаются совместно с бромид-ионами, и ионы натрия, которые вносят положительную ошибку в результат измерений из-за того, что атомная масса натрия в 1,7 раза меньше атомной массы калия. Именно влияние присутствия примесей (Cl и Na) с атомной массой меньше, чем у элементов основы (K и Br), обуславливает результат измерений массовой доли основного компонента более 100 %, полученный методом

Таблица 3. Результаты измерений содержания анионов, образующих осадок с ионами серебра, в пересчете на бромид калия (без поправок на примеси), полученные методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176

Table 3. Measurements results of the content of anions forming a precipitate with silver ions, converted to potassium bromide (without corrections for impurities), obtained by coulometric titration on the GET 176

№	$v_{осад.}^{CT}$ , моль/кг	$w_{осад.}^{CT}$ , %
1	8,412 9	100,116
2	8,415 3	100,144
3	8,413 4	100,121
4	8,419 5	100,194
5	8,416 5	100,158
6	8,419 0	100,188
7	8,418 2	100,179
8	8,418 3	100,180
Среднее арифметическое	<b>8,417</b>	<b>100,160</b>

Примечание. Значения величины  $v_{осад.}^{CT}$  рассчитываются по формуле, аналогичной формуле (4), но без умножения на 100 %.

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

кулонометрического титрования, что невозможно с rationalьной точки зрения для измеряемой величины «массовая доля бромида калия», но объяснимо для измеряемой величины «массовая доля анионов, образующих осадок с ионами серебра, в пересчете на бромид калия» при наличии информации о присутствующих примесях анионов и катионов.

Массовую долю бромида калия по результатам кулонометрического титрования с внесением поправок на мешающие примеси (хлорид-ионы и ионы натрия),  $w_{KBr}^{CT}$ , %, рассчитывали по формуле

$$\begin{aligned} w_{KBr}^{CT} = 100\% \cdot & \left[ M_{KBr} \cdot \left( \frac{U / R \cdot t}{z \cdot F \cdot m_{KBr}} - \frac{v_{Cl}}{1000} \right) - \right. \\ & \left. - M_{NaBr} \cdot \frac{v_{Na}}{1000} \right] = 100\% \cdot \left[ M_{KBr} \cdot \left( \frac{v_{ocad.}^{CT}}{1000} - \frac{v_{Cl}}{1000} \right) - \right. \\ & \left. - M_{NaBr} \cdot \frac{v_{Na}}{1000} \right], \quad (5) \end{aligned}$$

где  $v_{Cl}$  – количество вещества хлорид-ионов в 1 кг бромида калия, моль/кг;  $v_{Na}$  – количество вещества ионов натрия в 1 кг бромида калия, моль/кг; делитель 1 000 переводит моль/кг в моль/г;  $v_{ocad.}^{CT}$  – результат определения (среднее арифметическое значение по данным табл. 3) содержания осадителей, полученный методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 (без поправки на мешающие примеси), моль/кг.

Неопределенность результатов измерений оценивали в соответствии с рекомендациями Руководства по оцениванию неопределенности измерений GUM<sup>8</sup>, учитывая все входные величины, входящие в уравнение измерений (5), а также источники неопределенности, обусловленные так называемыми химическими факторами: диффузией бромид-ионов из рабочей камеры ячейки в промежуточную и вспомогательную (анодную) камеры, потерями ионов Ag<sup>+</sup> за счет их восстановления до Ag под воздействием света, примесями электролита, соосаждением и сорбцией ионов серебра и бромид-ионов на осадке бромида

серебра. Инструментальные составляющие неопределенности результатов измерений оценены по типу В по результатам периодически проводимых калибровок применяемых средств измерений из состава ГЭТ 176. Вклад в неопределенность за счет факторов диффузии и воздействия света оценены экспериментально по алгоритмам, примененным в международных ключевых сличениях по определению количественного содержания хлорида калия CCQM-K48.2014 [3]. Фактор соосаждения и сорбции ионов серебра и бромид-ионов на осадке бромида серебра в ходе исследования удалось исключить, применив способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном введении пробы анализируемого вещества с электрогенерацией титранта. Способ подробно описан в [21, 22] и успешно применен при международных ключевых сличениях CCQM-K152 [5].

Бюджет неопределенности измерений массовой доли бромида калия методом кулонометрического титрования с поправками на мешающие примеси (хлорид-ионов и ионов натрия) приведен в табл. 4. Суммарную стандартную неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в бромиде калия, полученного прямым способом,  $u(w_{KBr}^{CT})$ , %, рассчитывали по формуле

$$u(w_{KBr}^{CT}) = \sqrt{u_A^2(w_{KBr}^{CT}) + u_B^2(w_{KBr}^{CT})}, \quad (6)$$

где  $u(w_{KBr}^{CT})$  – суммарная стандартная неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента методом кулонометрического титрования с поправкой на мешающие примеси, %;  $u_A(w_{KBr}^{CT})$ ,  $u_B(w_{KBr}^{CT})$  – стандартные неопределенности измерений массовой доли основного компонента, оцениваемые по типу А и типу В соответственно.

Результат определения массовой доли основного компонента в бромиде калия, полученный прямым способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность  $U$ , рассчитанная по формуле (7), составили  $(99,871 \pm 0,029)\%$  (см. табл. 5).

$$U = k \cdot u(w_{KBr}^{CT}), \quad (7)$$

где  $k$  – коэффициент охвата, равный двум, при уровне доверия, приблизительно равном 0,95.

<sup>8</sup> JCGM 100:2008 Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. [https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf) (дата обращения: 05.05.2025).

Таблица 4. Бюджет неопределенности измерений массовой доли бромида калия методом кулонометрического титрования с поправками на мешающие примеси (хлорид-ионы и ионы натрия) (на примере единичного результата определения № 3)

Table 4. Uncertainty budget for the measurement of the mass fraction of potassium bromide by coulometric titration with corrections for interfering impurities (chloride ions and sodium ions) (using the example of a single determination result № 3)

Тип	Характеристика	Величина		Стандартная неопределенность		Распределение вероятность	Коэффициент чувствительности		Вклад	
		xi	ед.	ui	ед.		ci	ед.	ciui	ед.
A	Повторяемость	99,871	%	1,07·10 <sup>-2</sup>	%	N	1	1	1,07·10 <sup>-2</sup>	%
B	U <sub>1</sub>	0,100 160	В	4,8·10 <sup>-5</sup>	В	R	-5,15·10 <sup>-3</sup>	%/B	2,49·10 <sup>-7</sup>	%
B	t' <sub>1</sub>	172,389 286	с	4,3·10 <sup>-5</sup>	с	R	8,21·10 <sup>-6</sup>	%/с	3,55·10 <sup>-10</sup>	%
B	t <sub>1</sub>	109,496 426	с	2,0·10 <sup>-5</sup>	с	R	-8,21·10 <sup>-6</sup>	%/с	1,65·10 <sup>-10</sup>	%
B	U <sub>2</sub>	1,000 488	В	6,7·10 <sup>-5</sup>	В	R	9,85·10 <sup>-2</sup>	%/B	6,62·10 <sup>-6</sup>	%
B	t <sub>2</sub>	1 201,621 59	с	2,1·10 <sup>-4</sup>	с	R	8,20·10 <sup>-5</sup>	%/с	1,69·10 <sup>-8</sup>	%
B	U <sub>3</sub>	0,100 155	В	4,8·10 <sup>-5</sup>	В	R	2,71·10 <sup>-2</sup>	%/B	1,31·10 <sup>-6</sup>	%
B	t <sub>3</sub>	130,546 409	с	3,8·10 <sup>-5</sup>	с	R	8,21·10 <sup>-6</sup>	%/с	3,14·10 <sup>-10</sup>	%
B	m <sub>нав</sub>	0,150 460	г	7,8·10 <sup>-6</sup>	г	R	6,65·10 <sup>2</sup>	%/г	5,19·10 <sup>-3</sup>	%
B	R	10,001 621	Ом	3,5·10 <sup>-7</sup>	Ом	R	1,00·10 <sup>1</sup>	%/Ом	3,50·10 <sup>-6</sup>	%
B	M <sub>KBr</sub>	119,002 300	г/моль	3,0·10 <sup>-3</sup>	г/моль	R	8,40·10 <sup>-1</sup>	%(г/моль)	2,52·10 <sup>-3</sup>	%
B	M <sub>NaBr</sub>	102,893 769	г/моль	3,0·10 <sup>-3</sup>	г/моль	R	7,23·10 <sup>-4</sup>	%(г/моль)	2,17·10 <sup>-6</sup>	%
B	F	96 485,332 120	Кл/моль	0	Кл/моль	-	1,04·10 <sup>-3</sup>	%(Кл/моль)	0	%
B	z	1	—	0	—	R	1	%/—	0	%
B	Диффузия	—	моль/кг	2,95·10 <sup>-5</sup>	моль/кг	R	1,19·10 <sup>1</sup>	%(моль/кг)	3,51·10 <sup>-4</sup>	%
B	Влияние света	—	моль/кг	1,9·10 <sup>-5</sup>	моль/кг	R	1,19·10 <sup>1</sup>	%(моль/кг)	2,31·10 <sup>-4</sup>	%
B	Примеси электролита	—	моль/кг	4,6·10 <sup>-6</sup>	моль/кг	R	1,19·10 <sup>1</sup>	%(моль/кг)	5,44·10 <sup>-5</sup>	%
B	Примесь (Cl)	0,018 1	моль/кг	6,3·10 <sup>-4</sup>	моль/кг	R	-1,19·10 <sup>1</sup>	%(моль/кг)	7,54·10 <sup>-3</sup>	%
B	Примесь (Na)	0,007 23	моль/кг	2,5·10 <sup>-4</sup>	моль/кг	R	-1,03·10 <sup>1</sup>	%(моль/кг)	2,61·10 <sup>-3</sup>	%
Результат определения № 3								99,831 1	%	
<b>Аттестованное значение (n=8)</b>								<b>99,871</b>	%	
Относительная стандартная неопределенность типа A, $u_A(w_{KBr}^{CT})$ (n=8)								0,0107	%	
Относительная стандартная неопределенность типа B, $u_B(w_{KBr}^{CT})$								0,0095	%	
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u(w_{KBr}^{CT})$								0,0143	%	
<b>Относительная расширенная неопределенность, U (k=2, p=0,95)</b>								<b>0,029</b>	%	

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

Таблица 5. Результаты измерений массовой доли основного компонента в материале стандартного образца состава бромида калия прямым способом (методом кулонометрического титрования без учета и с учетом поправок на мешающие примеси) и косвенным способом по схеме «100% минус сумма примесей» (без учета и с учетом ионных форм примесей и нестехиометрии соли)

Table 5. Measurements results of the mass fraction of the main component in the material of the potassium bromide composition reference material by the direct method (using coulometric titration without and with corrections for interfering impurities) and by the indirect method according to the «100% minus the sum of impurities» scheme (without and with accounting for ionic forms of impurities and salt non-stoichiometry)

Измеряемая величина	Способ оценки	Метод(-ы) измерений	Результат измерений, %	Расширенная неопределенность результата измерений ( $k=2$ ), %
Массовая доля анионов, образующих осадок с ионами серебра, в пересчете на бромид калия	Прямой	Кулонометрическое титрование	100,160	0,021
Массовая доля бромида калия (анионов, образующих осадок с ионами серебра, с коррекцией на хлорид-ионы и ионы натрия в пересчете на бромид калия)	Прямой	Кулонометрическое титрование, ИХ	99,871	0,029
Массовая доля бромида калия	Косвенный (100% минус сумма примесей с учетом ионных форм примесей и нестехиометрии соли)	МС-ИСП, ИХ	99,873	0,017
Массовая доля бромида калия	Косвенный без учета ионных форм примесей и без учета нестехиометрии соли	МС-ИСП, ИХ	99,915	0,005

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

#### **Косвенный способ определения массовой доли основного компонента**

Методами масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и ионной хроматографии определили массовые доли 68 примесей в материале СО бромида калия. Типичную навеску для проведения измерений весом (0,15–0,2) г растворяли перед анализом в очищенной азотной кислоте в соотношении с деионизированной водой 1 : 2. Результаты определения

элементов-примесей представлены в табл. 2. Выше отмечено, что обнаруженными примесями в исследуемом материале бромида калия (для которых результат измерений пре-вышает предел обнаружения использованного аналитического оборудования и в табл. 2 стоит отметка Result) являются: по результатам ионной хроматографии –  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Na}^+$ ; по результатам масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой –  $\text{Na}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mo}$ ,

Ba, Al, Hg, Cr, Mn, Co, As, Sr, Pd, Ag, Pt, Bi, Ni, Cu, Pb. Для последних сделано предположение об их наиболее вероятной ионной форме нахождения в бромиде калия в виде ионов:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{AsO}_3^{3-}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ .

Далее рассчитывали содержания *i*-го элемента,  $v_{iMe}$ , моль/кг, по формуле

$$v_{Me,i} = \frac{v_{Me,i} \cdot 10}{Ar_{Me,i}}, \quad (8)$$

где  $v_{Me,i}$  – результат измерений массовой доли *i*-го элемента методом МС-ИСП, %;  $Ar_{Me,i}$  – атомная масса *i*-го элемента, а. е. м. или г/моль;  $m_{KBr}$  – масса бромида калия, принятая равной 1 кг.

Содержание ионной формы *i*-го элемента-примеси,  $v_{Me^{Z+},i}$ , моль/кг, рассчитывали по формуле

$$v_{Me^{Z+},i} = v_{Me,i} \cdot Z_{Me,i}, \quad (9)$$

где  $Z_{Me,i}$  – заряд ионной формы *i*-го элемента-примеси (металла)<sup>9</sup>.

Далее в соответствии с моделью химического состава бромида калия избыток содержания ионов калия в анализируемом объекте определяли на основе уравнения электронейтральности по формуле

$$\begin{aligned} v_{K^+}^{el.n.} = & \sum_{k=1}^K v_{X^{Y-},k} + \sum_{p=1}^P \frac{LOD_{X^{Y-},p}}{2} - \\ & - \sum_{i=1}^C v_{Me^{Z+},i} - \sum_{l=1}^D \frac{LOD_{Me^{Z+},l}}{2}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $LOD$  – предел обнаружения элементов методом МС-ИСП, моль/кг;  $v_{X^{Y-},k}$  – содержание *k*-го аниона  $X^{Y-}$  в анализируемом объекте, моль/кг;  $v_{Me^{Z+},i}$  – содержание *i*-го катиона  $Me^{Z+}$  в анализируемом объекте, моль/кг;  $Z$  – заряд катиона;  $Y$  – заряд аниона;  $C$  – количество обнаруженных катионов;  $K$  – количество обнаруженных анионов;  $P$  – количество необнаруженных анионов;  $D$  – количество необнаруженных катионов.

<sup>9</sup> В формулах (8), (9), (12) обозначения  $Me$  и  $Me^{Z+}$  использованы для элемента-примеси (металла) и его положительно заряженной ионной формы соответственно. Аналогичные формулы с соответствующими обозначениями справедливы и для примесей неметаллов ( $X$ ) и их отрицательно заряженных ионных форм ( $X^{Y-}$ ).

Массовую долю ионов калия для выполнения принципа электронейтральности рассчитывали по формуле

$$w_{K^+}^{el.n.} = v_{K^+}^{el.n.} \cdot A_K / 10, \quad (11)$$

где  $A_K$  – атомная масса калия, г/моль.

Массовую долю ионной формы *i*-го элемента примеси,  $w_{Me^{Z+},i}$  %, рассчитывали по формуле

$$w_{Me^{Z+},i} = v_{Me,i} \cdot M_{Me^{Z+},i} / 10, \quad (12)$$

где  $M_{Me^{Z+},i}$  – молярная масса ионной формы *i*-го элемента примеси, г/моль.

На рис. 2 представлены расчетные значения массовой доли основных (с массовой долей на уровне  $(10^{-5} - 10^{-3})\%$ ) элементов-примесей в ионной форме, а также соответствующая массовая доля избытка иона калия, рассчитанная по формуле (11) для выполнения принципа электронейтральности. Проведенные расчеты (табл. 2) демонстрируют присутствие достаточно большого количества отрицательных зарядов ввиду больших содержаний анионов  $\text{Cl}^-$ . Расчетное значение массовой доли положительных ионов  $\text{K}^+$ , вычисленное для компенсации отрицательного заряда ионов  $\text{Cl}^-$ , составило 0,041 8 %. Другие элементы-примеси с массовой долей ниже  $10^{-5}\%$  независимо от предположения об их нахождении в каких-либо ионных формах не оказывают принципиального влияния на результат определения массовой доли основного компонента, т. к. его целевая неопределенность находится на уровне (0,03-0,05) %, что в 3 000–5 000 раз больше содержания этих примесей.

Итоговая формула для расчета массовой доли основного компонента в бромиде калия косвенным способом по условию материального баланса имеет вид

$$\begin{aligned} w_{KBr} = & 100 - \sum_{i=1}^C w_{Me^{Z+},i} - \sum_{k=1}^K w_{X^{Y-},k} - \\ & - \sum_{l=1}^D \frac{LOD(W_{Me^{Z+},l})}{2} - \sum_{p=1}^P \frac{\sum_{k=1}^K LOD(W_{X^{Y-},p})}{2}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $w_{Me^{Z+},i}$  – массовая доля *i*-го катиона (иона металла) с зарядом  $Z^+$  в анализируемом объекте, %;  $w_{X^{Y-},k}$  – массовая доля *k*-го аниона с зарядом  $Y^-$  в анализируемом объекте, %;  $LOD(W_{Me^{Z+},i})$  – предел обнаружения элементов, для которых предполагается присутствие

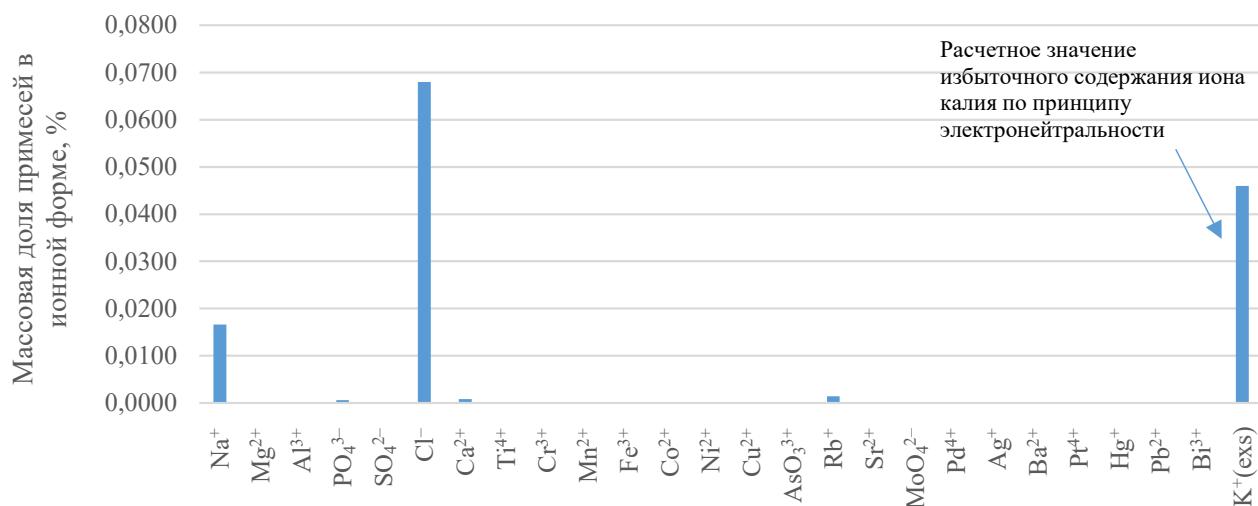


Рисунок подготовлен авторами по собственным данным / The figure is prepared by the authors using their own data

Рис. 2. Значения массовой доли элементов-примесей в предполагаемой ионной форме, присутствующих в анализируемой соли, по результатам измерений методами масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и ионной хроматографии

Fig. 2. Values of the mass fraction of elemental impurities in their presumed ionic forms present in the analyzed salt, based on measurement results obtained by inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography

в соли в виде катиона, методом МС-ИСП, %;  $LOD(W_{X^-, p})$  – предел обнаружения элементов, для которых предполагается присутствие в соли в виде аниона, методом МС-ИСП, %.

Суммарную стандартную неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в бромиде калия косвенным способом рассчитывали по формуле

$$u(w_{KBr}) = \sqrt{\sum_{i=1}^C u^2(w_{Me^{Z+}, i}) + \sum_{k=1}^K u^2(w_{X^{Y-}, k}) + \sum_{l=1}^D \frac{u^2(LOD(W_{Me^{Z+}, l}))}{4} + \sum_{p=1}^P \frac{u^2(LOD(W_{X^{Y-}, p}))}{4} + u^2(w_{K^+}^{el.n})}. \quad (14)$$

Результат определения массовой доли основного компонента в бромиде калия, полученный косвенным способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность, рассчитанная по формуле, аналогичной формуле (7), составили  $(99,873 \pm 0,017)\%$  и приведены в табл. 5.

По данным табл. 5 видно, что результаты измерений массовой доли бромида калия, полученные прямым способом на основе кулонометрического титрования с поправками на мешающие примеси и предлагаемым косвенным способом с учетом ионных форм примесей и нестехиометрии соли, очень хорошо согласуются между собой (99,871 и 99,873 % соответственно). При этом результаты, полученные прямым способом без учета поправок на мешающие примеси и косвенным способом без учета ионных форм примесей и нестехиометрии соли, (100,160 и 99,915 % соответственно) завышены и не согласуются между собой (разница достигает 0,245 %), что неприемлемо для целей создания высокоточных СО состава чистых химических веществ. Неоспоримым преимуществом прямого способа (при использовании первичного метода – кулонометрического титрования) является установление прямой прослеживаемости к единицам SI (кг, ампер, секунда), тогда как косвенный способ часто позволяет достичь меньших значений расширенной неопределенности результатов измерений при использовании подхода к оценке неопределенности, рекомендованного в Руководстве по оцениванию неопределенности измерений GUM.

Измерительные и калибровочные возможности, обеспечиваемые ГЭТ 176, неоднократно подтверждались в международных сличениях:

- по определению основного компонента в чистых веществах в диапазоне от 99,0 до 100,0%: CCQM-K96 [2], CCQM-K48.2014 [3], CCQM-K143 [23], CCQM-K152 [5], CCQM-P149, KOOMET 645/RU/14, KOOMET 672/RU/15;
- по измерению элементов-примесей в диапазоне от  $10^{-8}$  до  $10^{-2}\%$ : SIM.QM-S7, QM-S11, CCQM-P149, CCQM P107.1, CCQM-K161 [24].

При разработке СО состава бромида калия исследования однородности, долговременной и кратковременной стабильности, а также установление аттестованного значения массовой доли бромида калия проводили методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 с учетом поправок на мешающие примеси.

Исследования однородности проводили методом однофакторного дисперсионного анализа. Стандартная неопределенность от неоднородности материала СО составила 0,0176% (в абсолютной форме). Исследование долговременной стабильности материала СО проводили методом ускоренного старения с использованием регрессионного анализа, предполагая линейный характер зависимости в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35<sup>10</sup>. Стандартная неопределенность от нестабильности материала СО составила 0,0027% (в абсолютной форме).

Стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности принята

<sup>10</sup>ГОСТ ISO Guide 35 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) (ISO 33405 Reference materials – Approaches for characterization and assessment of homogeneity and stability).

Таблица 6. Метрологические характеристики ГСО 12300–2023 состава бромида калия (партия № 2)

Table 6. Metrological characteristics of GSO 12300–2023 for potassium bromide composition (Batch № 2)

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение	Абсолютная расширенная неопределенность аттестованного значения при $k=2, P=0,95\%$	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P=0,95\%$
Массовая доля бромида калия	99,87	0,05	$\pm 0,05$

Таблица составлена авторами по собственным данным / The table is prepared by the authors using their own data

незначимой ввиду предусмотренной процедуры подготовки образца к применению методом высушивания при температурах, намного превышающих предполагаемые условия транспортирования.

Стандартные неопределенности от неоднородности и нестабильности материала СО были включены в общую неопределенность аттестованных значений сертифицированного стандартного образца (ССО), оцененную по формуле

$$u(w_{KBr}^{CCO}) = \sqrt{u^2(w_{KBr}^{CT}) + u_h^2 + u_{stab}^2}, \quad (15)$$

где  $u_h$  – стандартная неопределенность от неоднородности материала СО, % (в абсолютной форме);  $u_{stab}$  – абсолютная стандартная неопределенность от нестабильности материала СО, % (в абсолютной форме).

Значения метрологических характеристик партии № 2 СО состава бромида калия ГСО 12300-2023 приведены в табл. 6.

Срок годности СО, подтвержденный по результатам исследования стабильности, составил 5 лет.

Назначение разработанного ССО состава бромида калия:

- хранение и передача единицы массовой доли компонента СО и химическим реактивам;

- поверка, калибровка средств измерений (СИ), контроль метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа;

- установление и контроль стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики СИ;

- аттестация методик измерений, контроль точности результатов измерений массовой

доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах.

## Заключение

Для передачи единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации бромида калия от ГЭТ 176 разработан ССО состава бромида калия (KBr СО УНИИМ) ГСО 12300–2023 с интервалом аттестованных значений массовой доли бромида калия (99,5–100)%, с допускаемой расширенной неопределенностью аттестованных значений 0,05 % при коэффициенте охвата  $k=2$  и уровне доверия  $p=0,95$ . Аттестованное значение и расширенная неопределенность массовой доли бромида калия для партии СО составили  $(99,87 \pm 0,05)\%$ . Разработанный высокоточный СО состава бромида калия не имеет аналогов в Российской Федерации.

В ходе исследований метрологических характеристик описанного в статье СО получены результаты измерений массовой доли бромида калия прямым способом с применением первичного метода кулонометрического титрования с корректировкой на мешающие примеси, определенные методом ионной хроматографии, и косвенным способом на основе анализа примесей с применением методов масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой и ионной хроматографии с учетом ионных форм примесей и нестехиометрии соли. Результаты, полученные прямым и косвенным способами, хорошо согласуются между собой.

Применение одновременно двух способов – прямого и косвенного – для установления массовой доли основного компонента и элементов основы чистой соли является эффективным (хотя и весьма трудозатратным) инструментом исследования метрологических характеристик ССО, являющихся носителями единиц, воспроизводимых ГЭТ 176, и валидации вновь разрабатываемых методик воспроизведения единиц содержания компонентов с применением ГЭТ 176.

Описанный косвенный способ определения чистоты солей металлов с учетом ионной формы примесей и нестехиометрии исследуемой соли позволяет получить достоверные результаты массовой доли основного

компонентта, согласованные с прямым способом. Дополнительно следует отметить, что описанный косвенный способ является достаточно общим, так как уже был опробован при определении чистоты хлорида калия, хлорида натрия, карбоната натрия, йодата калия. Для высокочистых солей он позволяет достичь относительной расширенной неопределенности при  $k=2$  менее 0,02 % и может быть использован в аналитической практике для оценивания чистоты других солей металлов, когда требуется высокая точность.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность Т. Н. Табатчиковой за выполнение измерений массовых долей примесей в материале стандартного образца состава бромида калия методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой.

**Acknowledgments:** The authors express their gratitude to T. N. Tabatchikova for performing measurements of the mass fractions of impurities in the reference material for the potassium bromide composition by inductively coupled plasma mass spectrometry.

**Вклад соавторов:** Все авторы внесли свой вклад в концепцию и дизайн исследования. Собина А. В.– разработка методологии, обработка экспериментальных данных, написание чернового варианта статьи, подготовка визуальных материалов, работа с источниками литературы; Собина Е. П.– разработка замысла исследования, участие в обсуждении результатов экспериментальных исследований, курирование данных, формулировка выводов, проверка и редактура текста статьи; Шимолин А. Ю.– работа с источниками литературы, проведение исследовательских работ.

**Contribution of the authors:** All authors contributed to the concept and design of the study. Sobina A. V.– methodology development, experimental data processing, writing a draft version of an article, preparing visual materials, working with literature sources; Sobina E. P.– concept development, participation in the discussion of the experimental research results, data curation, formulation of conclusions, revision of the article; Shimolin A. Yu.– working with literature sources, conducting research.

**Конфликт интересов:** Автор Собина Е. П. является членом редакционной коллегии журнала «Эталоны. Стандартные образцы», но не имеет никакого отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

**Conflict of interest:** Sobina E. P. is a member of the Editorial Board of the journal «Measurement Standards. Reference Materials», but this has nothing to do with the decision to publish this article. The article has undergone the peer review procedure adopted by the journal. The authors are employees of the journal founder. However, the authors were guided by reasons of the scientific value of the obtained material and declare the

impartiality of the assessment of the obtained data. The authors declare no other conflicts of interest.

**Финансирование:** Работа выполнена в рамках ГК № 120–38/2023 от 17.05.2023 на выполнение опытно-конструкторской работы по теме «Разработка и выпуск новых комплексов стандартных образцов и мер для обеспечения единства измерений по приоритетным направлениям в целях технологического суверенитета Российской Федерации» (шифр ОКР «Суверенитет»).

**Funding:** The work was carried out within the framework of the Government Contract № 120-38/2023 dated 17.05.2023 for the implementation of experimental design work on the subject «Development and production of new sets of reference materials and measures to ensure the uniformity of measurements in priority areas for the purposes of technological sovereignty of the Russian Federation» (code of the Development Work «SUVERENITET»).

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Recommended inorganic chemicals for calibration / J. R. Moody [et al.] // Analytical Chemistry. 1988. Vol. 60, № 21. P. 1203A. <https://doi.org/10.1021/ac00172a001>
2. Final report on key comparison CCQM-K96: Determination of amount content of dichromate / M. Máriássy [et al.] // Metrologia. 2013. Vol. 50, № 1A. P. 08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/1A/08012>
3. CCQM-K48.2014: Assay of potassium chloride / M. A. Liandi [et al.] // Metrologia. 2016. Vol. 53, № 1A. P. 08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1A/08012>
4. Assay of sodium carbonate / B. Wu [et al.] // Metrologia. 2023. Vol. 60, № 1A. P. 08004. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/60/1A/08004>
5. Report of the CCQM-K152. Assay of potassium iodate / A. Sobina [et al.] // Metrologia. 2020. Vol. 58, № 1A. P. 08005. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.26310.09285>
6. IUPAC/CITAC guide: Evaluation of risks of false decisions in conformity assessment of a multicomponent material or object (IUPAC Technical report) / I. Kuselman [et al.] // Pure and Applied Chemistry. 2020. Vol. 92, № 1. P. 113–154. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0906>
7. Specific risks of false decisions in conformity assessment of a substance or material with a mass balance constraint – A case study of potassium iodate / F. R. Pennecchi [et al.] // Measurement. 2021. Vol. 173. P. 108662. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108662>
8. Васильев В. П. Аналитическая химия : в 2 ч. Ч. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа : учебник для хим.-технол. спец. высш. учеб. заведений. М. : Высш. шк., 2007. С. 287–289.
9. Коростелёв П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / Акад. наук СССР. Гос. ком. по черной и цвет. металлургии при Госплане СССР. Ин-т metallurgии им. А. А. Байкова. 2-е изд., доп. и перераб. М. : Наука, 1964. С. 173–174.
10. Крешков А. П., Ярославцев А. А. Курс аналитической химии. Количественный анализ : учебник для хим. и хим.-технол. техникумов / Под общ. ред. А. П. Крешкова. 5-е изд., испр. М. : Химия, 1982. С. 163–165.
11. Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ выставки-коллекции веществ особой чистоты / Г. Г. Девятых [и др.] // Высокочистые вещества. 1992. № 5–6. С. 7–11.
12. Малышев К. К., Степанов В. М. Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Te, Mn, Al // Высокочистые вещества. 1990. № 2. С. 229–236.
13. Balaraj V. Recent developments in analytical techniques for characterization of ultra pure materials – An overview // Bulletin of Materials Science. 2005. Vol. 28, № 4. P. 345–348. <https://doi.org/10.1007/BF02704247>

14. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений / С. В. Медведевских [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 58–67.
15. Собина Е. П., Собина А. В., Табачикова Т. Н. Способ определения массовой доли основного компонента в солях хлорида натрия и хлорида калия : патент 2686468 РФ ; заявл. 10.01.2018 ; опубл. 26.04.2019.
16. Применение прямого и косвенного способа определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном / Е. П. Собина [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17, № 4. С. 65–84. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84>
17. Разработка стандартного образца состава йодата калия: применение прямого и косвенного подходов к оценке чистоты соли / А. В. Собина [и др.] // Журнал аналитической химии. 2024. Т. 79, № 1. С. 61–20. <https://doi.org/10.31857/S0044450224010077>
18. Coulometric method with titratable impurity analysis and mass balance method: convert acidimetric purity to chemical purity for SI-traceable highest standard of qNMR (potassium hydrogen phthalate), and verified by qNMR / T. Huang [et al.] // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2023. Vol. 415. P. 1445–1454. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04532-x>
19. Скутина А. В. Терентьев Г. И. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4–8.
20. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report) / T. Prohaska [et al.] // Pure and Applied Chemistry. 2022. Vol. 94, № 5. P. 573–600. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
21. Шимолин А. Ю. Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом : спец. 02.02.10. «Метрология и метрологическое обеспечение»: дисс. ... канд. техн. наук / А. Ю. Шимолин; ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. С.-Петербург, 2024. 136 с. Место защиты: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. URL: <https://www.vniim.ru/files/diss-shimolin.pdf> (дата обращения: 05.06.2025).
22. Shimolin A. J., Sobina A. V., Zyskin V. M. Potassium iodate purity determination by high precision coulometric titration: New measurement procedure implementation // 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon), Chelyabinsk, Russia, 16–19 October 2017. IEEE, p. 311–315. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120729>
23. CCQM-K143 comparison of copper calibration solutions prepared by NMIs/DIs / J. Molloy [et al.] // Metrologia. 2020. Vol. 58, № 1A. P. 08006. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1A/08006>
24. CCQM-K161 Anions in Seawater / C. Jingbo [et al.] // Metrologia. 2024. Vol. 61, № 1A. P. 08016. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/61/1A/08016>

## REFERENCE

1. Moody J. R., Greenberg R. R., Pratt K. W., Rains T. C. Recommended inorganic chemicals for calibration. *Analytical Chemistry*. 1988;60(21):1203A. <https://doi.org/10.1021/ac00172a001>
2. Máriássy M., Hanková Z., Hwang E., Lim Y., Pratt K. W., Hioki A. et al. Final report on key comparison CCQM-K96: Determination of amount content of dichromate. *Metrologia*. 2013;50(1A):08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/1A/08012>
3. Liandi M. A., Bing W. U., Mariassy M., Pratt K. W., Hwang E., Manzano J. V. L. et al. CCQM-K48.2014: Assay of potassium chloride. *Metrologia*. 2016;53(1A):08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1A/08012>
4. Wu B., Sobina A., Recknagel S., Meinhardt R., Rivera-Sánchez G., Ortiz-Aparicio J. L. et al. Assay of sodium carbonate. *Metrologia*. 2023;60(1A):08004. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/60/1A/08004>
5. Sobina A., Shimolin A., Sobina E., Tabatchikova T., Ortiz-Aparicio J. L., Velina J. et al. Report of the CCQM-K152. Assay of potassium iodate. *Metrologia*. 2020;58(1A):08005. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.26310.09285>
6. Kuselman I., Pennecchi F. R., da Silva R. J. N. B., Hibbert D. B. IUPAC/CITAC guide: Evaluation of risks of false decisions in conformity assessment of a multicomponent material or object (IUPAC Technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 2020;92(1):113–154. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0906>
7. Pennecchi F. R., Kuselman I., Di Rocco A., Hibbert D. B., Sobina A., Sobina E. Specific risks of false decisions in conformity assessment of a substance or material with a mass balance constraint – A case study of potassium iodate. *Measurement*. 2021;173:108662. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108662>
8. Vasil'ev V. P. Analytical chemistry: In 2 vol. of vol. 1. Gravimetric and titrimetric methods of analysis. Moscow: Vysshiaia shkola; 2007. P. 287–289. (In Russ.).
9. Korostelev P. P. Preparation of solutions for chemical-analytical works: textbook. 2th ed. Moscow: Nauka; 1964. P. 173–174. (In Russ.).
10. Kreshkov A. P., Iaroslavtsev A. A. Course of analytical chemistry. Quantitative analysis: textbook. 5th ed. Moscow: Khimiia; 1982. P. 163–165. (In Russ.).

11. Lazukina O. P., Malyshev K. K., Volkova E. N., Churbanov M. F. Analysis of data on the impurity composition of samples of simple solids of the exhibition-collection of high-purity substances. *Vysokochistye veshchestva*. 1992;5:6:7–11. (In Russ.).
12. Malyshev K. K., Stepanov V. M. Statistical assessment of the total concentration of impurities based on incomplete analysis data using the example of Te, Mn, Al. *Vysokochistye veshchestva*. 1990;2:229–236. (In Russ.).
13. Balaram V. Recent developments in analytical techniques for characterization of ultra pure materials – An overview. *Bulletin of Materials Science*. 2005;28(4):345–348. <https://doi.org/10.1007/BF02704247>
14. Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Migal P. V., Goryaeva L. I., Gorbunova E. M., Tabatchikova T. N. et al. On the use of pure inorganic substances in metrology of analytical measurements. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2014;3:58–67. (In Russ.).
15. Sobina E. P., Sobina A. V., Tabatchikova T. N. Method for determining the mass fraction of the main component in sodium chloride and potassium chloride salts. Patent RF, № 2686468, 2019. (In Russ.).
16. Sobina E. P., Sobina A. V., Shimolin A. Yu., Tabatchikova T. N., Lebedeva E. L., Migal' P. V. et al. Application of direct and indirect methods for determining the mass fraction of the main component in flotation potassium chloride. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(4):65–84. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84>
17. Sobina A. V., Sobina E. P., Shimolin A. Yu., Tabatchikova T. N. Development of a reference materials of potassium iodate composition: application of direct and indirect approaches to assessing salt purity. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 2024;79(1):61–20. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450224010077>
18. Huang T., Zhang W., Wang J. et al. Coulometric method with titratable impurity analysis and mass balance method: convert acidimetric purity to chemical purity for SI-traceable highest standard of qNMR (potassium hydrogen phthalate), and verified by qNMR. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2023;415:1445–1454. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04532-x>
19. Skutina A. V., Terentiev G. I. State primary standard of units of mass (mole) fraction and mass (molar) concentration of a component in liquid and solid substances and synthetic materials on the basis of coulometric titration. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2011;9:4–8. (In Russ.).
20. Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J., Böhlke J. K., Chesson L. A., Coplen T. B. et al. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2022;94(5):573–600. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
21. Shimolin A. Yu. Metrological support for measurements of oxidizing and reducing agent content in high-purity substances and their solutions by coulometric titration with electrogenerated iodine. Cand. Sci. (Eng.). diss., VNIIM. Available at: <https://www.vniim.ru/files/diss-shimolin.pdf> [Accessed 5 June 2025]. (In Russ.).
22. Shimolin A. J., Sobina A. V., Zyskin V. M. Potassium iodate purity determination by high precision coulometric titration: New measurement procedure implementation. In: 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon), Chelyabinsk, Russia, 16–19 October 2017. IEEE, p. 311–315. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120729>
23. Molloy J. L., Winchester M. R., Butler T. A., Possolo A. M., Rienitz O., Roethke A. et al. CCQM-K143 comparison of copper calibration solutions prepared by NMIs/Dis. *Metrologia*. 2020;58(1A):08006. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1A/08006>
24. Jingbo C., Liandi M., Naijie S., Yunqiao L., Yan C., Lijie D. CCQM-K161 anions in seawater. *Metrologia*. 2024;61(1A):08016. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/61/1A/08016>

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Собина Алена Вячеславовна** – канд. техн. наук, заведующий лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: sobinaav@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Alena V. Sobina** – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: sobinaav@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>



**Собина Егор Павлович** – д-р техн. наук, директор УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», заведующий лабораторией метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов, член-корреспондент Метрологической академии  
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: 251@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

**Egor P. Sobina** – Dr. Sci. (Eng.), Director, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Head of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials

4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: 251@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

**Шимолин Александр Юрьевич** – канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-7288-8254>  
Researcher ID: Q-5745–2017

**Alexandr Yu. Shimolin** – Cand. Sci. (Eng.), Senior Engineer of the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-7288-8254>  
Researcher ID: Q-5745–2017