

ISSN 2077-1177

Стандартные образцы

Том Vol. **15**

№ **2**
2019



Reference
Materials

Том 15, № 2, 2019

«СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ»

Ежеквартальный научно-технический журнал

Свидетельство о регистрации СМИ –
ПИ № ФСЦ77–2103 от 31 мая 2005 г.
ISSN 2077–1177

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ:
ФГУП «Уральский научно-исследователь-
ский институт метрологии»
620075, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4

ТИПОГРАФИЯ:
ООО «Копирайт»
620028, г. Екатеринбург, ул. Татищева, 60
Тел.: 8 (343) 287-28-45

РЕДАКЦИЯ:
620075, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4
Телефон, факс: + 7 (343) 350-72-42,
350-60-68
e-mail: taraeva@uniim.ru, uniim@uniim.ru
www.rmjournal.ru

Издается с 2005 года.
Периодичность издания – 4 раза в год.
Подписной индекс в каталоге агентств
«Пресса России» – 10263.

Журнал входит в Перечень российских
рецензируемых научных журналов ВАК.

Подписано в печать 29.03.2019.
Дата выхода в свет 05.06.2019.
Формат 80×108 1/16. Печать офсетная.
Бумага ВХИ. Усл. печ. л. 6,1.
Тираж 200 экз. Заказ №90.

Послание от директоров МБМВ и МБЗМ 5
Milton M., Donnellan A.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

**Сотрудничество в области производства стандартных образцов,
финансируемого государством 7**

Emteborg H., Florian D., Choquette S., Ellison S. L. R., Fernandes-Whaley M., Mackay L.,
Mc Carton P., Panne U., Sander S. G., Kim S.-K., Held A., Linsinger T., Trapmann S.

■ ЭТАЛОНЫ

Разработка эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты 15
Конопелько Л. А., Мигаль П. В., Собина Е. П.

■ РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

**Оценка качества подготовки материала стандартных образцов твердых
влажных веществ 25**

Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П.

**Разработка стандартного образца состава 0,1 м раствора
бихромата калия ГСО 10992–2017 39**

Шимолин А. Ю., Собина А. В.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

**О разработке референтной методики для обеспечения
прослеживаемости измерений ртути в газовых средах 51**

Максакова И. Б., Смирнов В. В., Крылов А. И.

ИНФОРМАЦИЯ. НОВОСТИ. СОБЫТИЯ

■ ОБЗОР ПРОФИЛЬНЫХ МЕРОПРИЯТИЙ 63

■ БИБЛИОТЕКА

Обзор публикаций по стандартным образцам 67

При цитировании ссылка на журнал «Стандартные образцы» обязательна.

Перепечатка материалов полностью или частично, предпринимаемая в образовательных или исследовательских целях, возможна только со ссылкой на выходные данные журнала с обязательным указанием правообладателя и имен авторов статей.

«REFERENCE MATERIALS»

Quarterly scientific and technical journal

Mass media registration certificate –
PI No FSS77–2103 of 31 May 2005
ISSN 2077–1177

FOUNDER & PUBLISHER:

Ural Research Institute for Metrology
(UNIIM)
4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075,
Russian Federation

PRINTING HOUSE:

000 «Copyright»
60 Tatishcheva St., Ekaterinburg,
620028,
Russian Federation
Telephone: +7 (343) 287-28-45

EDITORIAL OFFICE:

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075,
Russian Federation
Telephone, fax: +7 (343) 350-72-42,
350-60-68
e-mail: taraeva@uniim.ru, uniim@uniim.ru
www.rmjournal.ru

Published since 2005.

Publication frequency: quarterly.

Subscription index in catalogue of agencies
«Pressa Rossii» – 10263.

Signed for printing: 29.03.2019.

Date of publication: 05.06.2019.

Sheet size 80×108 1/16. Offset printing.

Royal paper. Conventional printed sheets 6,1.

Number of copies 200. Order No 90.

Message from the BIPM and BIML Directors.....	5
Milton M., Donnellan A.	

ORIGINAL PAPERS

Cooperation in publicly funded reference material production.....	7
--	----------

Emteborg H., Florian D., Choquette S., Ellison S. L. R., Fernandes-Whaley M., Mackay L.,
Mc Carton P., Panne U., Sander S. G., Kim S.-K., Held A., Linsinger T., Trapmann S.

■ MEASUREMENT STANDARDS

Development of transfer measurement standards in the form of high-purity metals	15
--	-----------

Konopelko L. A., Migal P. V., Sobina E. P.

■ DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE

Quality assessment of the preparation of reference materials of moist solid substances	25
---	-----------

Medvedevskikh S. V., Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P.

Development of a reference material for the composition of 0.1 m potassium dichromate solution. Certified reference material GSO 10992–2017	39
--	-----------

Shimolin A. Yu., Sobina A. V.

MODERN METHODS OF ANALYZING SUBSTANCES AND MATERIALS

On reference method development for traceability of measurements of the mercury content in gaseous media.....	51
--	-----------

Maksakova I. B., Smirnov V. V., Krylov A. I.

INFO. NEWS. EVENTS

■ OVERVIEW OF SPECIAL EVENTS	63
---	-----------

■ LIBRARY

Overview of publications on reference materials	67
--	-----------

When citing, a reference to the journal «Reference Materials» is required.

Reprinting of the whole text or part of the text for educational or research purposes is possible only if a reference to the imprint (AmE masthead) of the journal is given. The copyright holder and authors must also be listed.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Медведевских Сергей Викторович

канд. техн. наук, директор ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ») г. Екатеринбург, Российская Федерация

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Окрепилов Михаил Владимирович

д. техн. наук, доцент, заместитель директора по качеству и образовательной деятельности, заведующий кафедрой «Теоретическая и прикладная метрология» ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

Собина Егор Павлович

канд. хим. наук, заместитель директора по инновациям ФГУП «УНИИМ», член-корреспондент Метрологической академии г. Екатеринбург, Российская Федерация

Кремлева Ольга Николаевна

и. о. заведующего отделом Государственной службы стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург, Российская Федерация

РЕДАКТОР

Сергеева Анна Сергеевна

канд. хим. наук, научный сотрудник ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург, Российская Федерация

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Когновицкая Елена Андреевна

канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Тараева Наталия Сергеевна

ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург, Российская Федерация

КОРРЕКТОР

Бортникова А. В.

ПЕРЕВОДЧИК

Квеглис Анна Викторовна

ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург, Российская Федерация

ВЕРСТКА, ЦВЕТКОРРЕКЦИЯ

Таскаев В. В.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ:

Атанов А. Н.

канд. хим. наук, ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ», г. Санкт-Петербург, РФ

Барановская В. Б.

д. хим. наук, ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН», г. Москва, РФ

Васильева И. Е.

д. техн. наук, ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Иркутск, РФ

Волкова Р. А.

д. биол. наук, ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения Росздравнадзора» Минздрава России, г. Москва, РФ

Дидик Ю. И.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», г. Екатеринбург, РФ

Донбаева В. А.

РГП «Казахстанский институт метрологии» (КазИнМетр), г. Алматы, Казахстан

Добровинский И. Е.

канд. техн. наук, г. Екатеринбург, РФ

Казанцев В. В.

канд. хим. наук, ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», г. Екатеринбург, РФ

Катков А. С.

д. техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Конопелько Л. А.

д. техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Крылов А. И.

д. хим. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Кулев Д. Х.

д. техн. наук, ГНУ ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт пищевых добавок» Россельхозакадемии, г. Санкт-Петербург, РФ

Кусельман И. И.

д. техн. наук, независимый консультант в области метрологии, Израиль

Литвинов Б. Я.

д. техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Осинцева Е. В.

канд. хим. наук, ООО «Югра-ПГС», г. Сургут, РФ

Панева В. И.

канд. техн. наук, г. Екатеринбург, РФ

Потапов А. И.

д. техн. наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», С. Петербург, РФ

Походун А. И.

д. техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Слаев В. А.

д. техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Степановских В. В.

канд. техн. наук, ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, РФ

Сясько В. А.

д. техн. наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург, РФ

Чуновкина А. Г.

д. техн. наук, ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

CHIEF EDITOR

Sergei V. Medvedevskikh

Ph. D. (Eng.), Director of Ural Research Institute for Metrology (UNIIM)
Ekaterinburg, Russian Federation

DEPUTY CHIEF EDITOR

Mikhail V. Okrepilov

D. Sc. (Eng.), Associate Professor, Deputy Director for Quality and Educational Activities, Head of the Theoretical and Applied Metrology Department, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
Saint Petersburg, Russian Federation

Egor P. Sobina

Ph. D. (Chem.), Deputy Director for Innovation, Head of laboratory of metrological assurance and nanoindustry, UNIIM, corresponding member of the Russian Academy of Metrology
Ekaterinburg, Russian Federation

Olga N. Kremleva

Acting Head of State Service of Reference Materials, UNIIM
Ekaterinburg, Russian Federation

EDITOR

Anna S. Sergeeva

Cand. Sci. (Chem.), research associate UNIIM
Ekaterinburg, Russian Federation

EXECUTIVE SECRETARY

Elena A. Kognovitskaya

Ph. D. (Phys.-Math.), Senior Researcher D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
Saint Petersburg, Russian Federation

TECHNICAL SECRETARY

Natalia S. Taraeva

UNIIM
Ekaterinburg, Russian Federation

PROOF-READER

Alena V. Bortnikova

TRANSLATOR

Anna V. Kveglis

UNIIM
Ekaterinburg, Russian Federation

LAYOUT, COLOUR CORRECTION

Vladislav V. Taskaev

EDITORIAL BOARD

Alexander N. Atanov

Ph. D. (Chem.), Center of Reference Materials and High-Purity Substances, Saint Petersburg, Russian Federation

Vasilisa B. Baranovskaja

D. Sc. (Chem.), Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences (IGIC RAS), Moscow, Russian Federation

Anna G. Chunovkina

D. Sc. (Eng.), D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation

Yuriy I. Didik

UNIIM, Ekaterinburg, Russian Federation

Igor E. Dobrovinskiy

Ph. D. (Eng.), Ekaterinburg, Russian Federation

Vera A. Donbaeva

Kazakhstan Institute of Metrology, Almaty, Kazakhstan

Aleksandr S. Katkov

D. Sc. (Eng.), D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation

Vyacheslav V. Kazantsev

Ph. D. (Chem.), UNIIM, corresponding member of the Russian Academy of Metrology, Ekaterinburg, Russian Federation

Leonid A. Konopelko

D. Sc. (Eng.), D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation

Anatoliy I. Krylov

D. Sc. (Chem.), D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation

Dmitriy Kh. Kulev

D. Sc. (Eng.), All-Russia Research Institute for Food Additives, the Russian Academy of Agricultural Sciences, Saint Petersburg, Russian Federation

Ilya Kuselman

D. Sc. (Eng.), Independent Consultant on Metrology, Israel

Boris Ya. Litvinov

D. Sc. (Eng.), D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation

Elena V. Osintseva

Ph. D. (Chem.), «Yugra-PGS, Surgut, Russian Federation

Vera I. Paneva

Ph. D. (Eng.), Ekaterinburg, Russian Federation

Anatoliy I. Pokhodun

D. Sc. (Eng.), D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation

Anatoliy I. Potapov

D. Sc. (Eng.), Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation

Valeriy A. Slayev

D. Sc. (Eng.), D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation

Valeriy V. Stepanovskikh

Ph. D. (Eng.), Institute for Reference Materials, Ekaterinburg, Russian Federation

Vladimir A. Syasko

D. Sc. (Eng.), Saint Petersburg Mining University, Saint Petersburg, Russian Federation

Irina E. Vasileva

D. Sc. (Eng.), A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

Rauza A. Volkova

D. Sc. (Biol.), the Centre for Expert Evaluation and Control of Medical Immuno-biological Preparations, «Scientific Centre for expert evaluation of Medical Products», Russian Ministry of Health, Moscow, Russian Federation

ПОСЛАНИЕ ОТ ДИРЕКТОРОВ МБМВ И МБЗМ



Martin Milton
Директор МБМВ



Anthony Donnellan
Директор МБЗМ

«СИ – ЗНАЧИТЕЛЬНО ЛУЧШЕ»

Международная система единиц (СИ) – это общепризнанная совокупность единиц для использования в измерениях во всем мире. Несмотря на то что одна из целей СИ состоит в том, чтобы создать основу для измерений, стабильных в течение длительных периодов времени, она всегда была практичной и динамичной системой, способной изменяться для реализации новейших научных достижений.

В ноябре 2018 г. в Версале состоялась Генеральная конференция по мерам и весам, на которой были согласованы некоторые из наиболее значительных изменений СИ с момента ее принятия в 1960 г. Эти изменения базируются на нашем наилучшем понимании законов природы и исключают связь между СИ и определениями, основанными на физических артефактах. Они опираются на результаты исследований новых методов измерения, в которых квантовые явления используются в качестве основы для эталонов основных единиц.

Эти изменения были согласованы в ноябре 2018 г. и вступят в действие 20 мая 2019 г. Дата выбрана потому, что этот день является годовщиной подписания Метрической конвенции, именно в этот день отмечается Всемирный день метрологии. С учетом того, что эти изменения будут иметь важное значение в будущем, большое внимание уделялось обеспечению совместимости новых определений с определениями, действующими на момент внесения изменений. Изменения не будут заметны никому, кроме самых требовательных пользователей, но это тем не менее означает, что возможны перемены в способе, которым в конечном итоге устанавливается прослеживаемость. Глобальная деятельность по гармонизации работы инструментов, используемых для измерений, будет и впредь направлена на то, чтобы в торговле, в промышленности и в сфере потребителей не было заметно никаких различий в весе, длине и других мерах.

В новых определениях используются «правила природы для создания правил измерения», связывающих измерения на атомном и квантовом уровнях с измерениями на макроскопическом уровне. Они реализуют коллективное стремление к «метрической системе», обеспечивающей универсальность доступа к согласованной основе для измерений во всем мире, а также обеспечат основу для будущих инноваций в измерениях, которые позволят, исходя из определений секунды, метра, ампера и кельвина, использовать преимущества атомных и квантовых явлений для достижения уровней точности, ограниченных только нашей способностью их наблюдать.

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ / ORIGINAL PAPERS

СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ ПРОИЗВОДСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ФИНАНСИРУЕМОГО ГОСУДАРСТВОМ

© H. Emteborg¹, D. Florian¹, S. Choquette², S. L. R. Ellison³, M. Fernandes-Whaley⁴, L. Mackay⁵, P. Mc Carton⁶, U. Panne⁷, S. G. Sander⁸, S.-K. Kim⁹, A. Held¹, T. Linsinger¹, S. Trapmann¹

¹ Объединенный исследовательский центр (JRC) Европейской комиссии, Гиль, Бельгия
e-mail: hakan.emteborg@ec.europa.eu

² Национальный институт стандартов и технологий (NIST), Гейтерсберг, США

³ LGC, Теддингтон, Соединенное Королевство

⁴ Национальный метрологический институт Южной Африки (NMISA), Претория, Южная Африка

⁵ Национальный институт измерений Австралии (NMIA), Линдфилд, Австралия

⁶ Национальный исследовательский совет Канады (NRCC), Галифакс, Канада

⁷ Федеральный институт исследования и испытания материалов (БМ), Берлин, Германия

⁸ Международное агентство по атомной энергии (IAEA), Лаборатории по охране окружающей среды, Монако-Вилль, Монако

⁹ Институт стандартов и науки Кореи (KRISS), Тэджон, Южная Корея

Благодарности: Редакция журнала «Стандартные образцы» благодарит редакцию журнала *Accreditation and Quality Assurance* и авторов статьи за любезное разрешение перевести статью на русский язык и опубликовать в журнале. Первоисточник статьи: *Accred Qual Assur* (2018) 23:371. <https://doi.org/10.1007/s00769-018-1349-1>. Мы также благодарны Нине Королевой за помощь в переводе и подготовке статьи к изданию.

Введение

Заседание было организовано Объединенным исследовательским центром Европейской комиссии и проводилось в помещении (JRC) в Гиле 22–23 февраля 2018 г. Оно было продолжением аналогичного заседания, проводившегося в 2009 г., проводилось с целью обмена информацией о производстве стандартных образцов (RM), финансируемом государством, определения представляющих интерес областей для стандартных образцов в будущем, в том числе разработки сертифицированных стандартных образцов (CRM), исследования возможных областей сотрудничества и выявления областей, которые могут иметь меньшее значение в будущем для конкретных производителей стандартных образцов. Польза обмена такой информацией состоит в том, чтобы избежать дублирования работ в производстве СО, найти лучшее применение государственному финансированию путем учета совпадающих областей специализации и рассмотреть общие проблемы для производителей стандартных

образцов, финансируемых государством. Среди участников были представители следующих организаций: Федерального института исследования и испытания материалов (БМ), Германия; Лаборатории по охране окружающей среды (IAEA), Монако; Объединенного исследовательского центра (JRC), Бельгия (ранее IRMM – Институт стандартных образцов и измерений); Института стандартов и науки Кореи (KRISS), Южная Корея; LGC, Соединенное Королевство; Национального института стандартов и технологий (NIST), США; Национального института измерений Австралии (NMIA), Австралия; Национального метрологического института Южной Африки (NMISA), Южная Африка, и Национального исследовательского совета Канады (NRCC), Канада. Были приглашены представители Национального метрологического института Японии (NMIJ), Япония, и Национального института метрологии (NIM), Китай, но они отклонили приглашения или не смогли принять участие. Оставшиеся девять участников присутствовали.

Ссылка при цитировании:

Emteborg H. et al. Cooperation in publicly funded reference material production. *Accred Qual Assur*. 2018;23(6):371–377. DOI.org/10.1007/s00769-018-1349-1.

ли физически или в режиме видеоконференции. Вся группа из одиннадцати производителей СО соответствует основным производителям СО, финансируемым государством, согласно отчетам о деятельности по СО Комитета по стандартным образцам международной организации по стандартизации (ISO-REMCO).

При подготовке к заседанию каждая участвующая организация подготовила перечень действующих и запланированных проектов. Во время самого заседания каждая организация представила свои основные области деятельности и, согласно требованиям, – дополнительную информацию по своей программе СО. Обсуждения касались не только подробных технических вопросов, но также вопросов политики и правового статуса.

Дополнительные заседания (подобные этому) могут помочь в установлении общих приоритетов в производстве СО на международном уровне. В данном отчете обсуждаются движущие силы и подходы, используемые производителями СО, финансируемыми государством, и анализируются области разработки СО, охватываемые в настоящее время. Представлен обзор текущих областей деятельности и некоторых будущих тенденций.

Определения

В нижеследующем тексте термины «СО» и «ССО» будут широко использоваться для описания продукта (–ов) производителей СО вместе с соответствующей документацией по СО, например, отчетами и свидетельствами, прилагаемыми к ССО [1]. Терминам «СО» и «ССО» даны следующие определения в ISO Guide 30:2015: «СО – это материал, достаточно однородный и стабильный по отношению к одному или нескольким определенным свойствам, которые были установлены для того, чтобы использовать его по назначению в измерительном процессе»; «ССО – это СО, одно или несколько определенных свойств которого установлены метрологически обоснованной процедурой, сопровождаемый сертификатом СО, в котором приведено значение этого свойства, связанной с ним неопределенности, и утверждение о метрологической прослеживаемости [2]. СО – это родовое понятие, тогда как ССО – подчиненное понятие, имеющее сертифицированное значение и подходящий для проверок правильности. Метрологическая прослеживаемость определяется как свойство результата измерений, в соответствии с чем этот результат может быть соотнесен с опорной основой для сравнения через непрерывную документированную цепь калибровок, каждая из которых вносит вклад в неопределенность измерений [3]. В остальной части этого отчета финансируемые государством произво-

дители СО будут просто называться «государственные производители СО».

Обоснование государственного финансирования производства СО

Государственные производители СО, присутствовавшие на этом заседании, имеют разную историю, некоторые – восходящую к середине XIX в. и другие – сформировавшуюся в конце XX в. Их правовой статус также широко варьируется от полностью частной компании, заключившей государственный контракт при участии различных структур государственных компаний, до институтов, официально являющихся частью национальной, или международной государственной (гражданской) структуры, или правительственной структуры. Эти правительственные структуры налагают различные ограничения на каждую организацию. Как правило, соответствующие органы просят финансируемых государством производителей СО разработать СО (обычно сертифицированные стандартные образцы – ССО) в газообразном, твердом и жидком состоянии и поставить их в аналитические лаборатории, с целью наличия средств обеспечения качества для различных целей измерения. В зависимости от страны и правового контекста, это полномочие в той или иной степени юридически закреплено. Некоторые производители СО упоминаются в национальном законодательстве, в национальных или международных стандартах на осуществление / валидацию конкретных измерительных процессов. Таким образом, государственный сектор обеспечивает возможность производства важнейших СО, финансируя своих государственных производителей для поддержки промышленности или обеспечения защиты потребителей через законодательство. Упоминание в законодательстве формирует общую основу государственного финансирования и иногда возлагает определенную ответственность. Например, национальные метрологические институты имеют конкретные обязательства создавать и поддерживать национальные эталоны по законодательству, требующему установления метрологической прослеживаемости к национальным эталонам. В других случаях институт упоминается в заявлениях государственной политики, а не в конкретном законе.

Однако законодательство и политика обычно не определяют конкретные СО и ССО, которые должны быть произведены организацией, это решение, как правило, основывается на более общих соображениях. Ключевым обоснованием для дискреционного государственного финансирования государственных произво-

дителей, присутствовавших на заседании, стало выявление установленной потребности, которая не может быть удовлетворена по экономическим причинам в результате коммерческой деятельности, несмотря на значительную выгоду для общества. Например, стоимость производства с требуемым качеством или капитальные затраты на специализированные технические средства не могут быть возмещены из реального дохода от продаж. Это характерно для сертифицированных *матричных* СО (часто связанных с высокими производственными затратами), годовой объем продаж которых может быть низким, поскольку они чаще всего используются в периодических, но важных валидационных исследованиях. Это также может относиться к очевидно более простым материалам, когда производственные затраты высоки, а применение скромное. Примером может служить производство калибровочных материалов для спортивного допинга, которые должны производиться в соответствии с наивысшими международными стандартами для обеспечения международного признания, при этом затраты на их разработку и производство не могут быть полностью покрыты ограниченным числом агентств, осуществляющих мониторинг в этой области. В других случаях это может быть уникальным техническим требованием: к примеру, метрологическая прослеживаемость значений свойств в коммерчески доступных калибрантах может потребовать калибровки по ССО, произведенным государственными производителями, где были приложены усилия для установления прослеживаемости к Системе СИ. В других случаях государственные агентства могут лучше справляться со специальными требованиями лицензирования или контроля; например, к чистым калибрантам наркотических веществ и / или допинговым препаратам. Что касается производителей, присутствующих на совещании, то их общее мнение заключается в том, что финансируемое государством производство обычно не осуществляется, если оно будет конкурировать с технически обоснованной, рентабельной деятельностью коммерческих производителей. Аккредитация на соответствие ИСО 17034, с метрологической прослеживаемостью к соответствующим эталонам, при необходимости, может помочь продемонстрировать техническую обоснованность коммерческого производства.

Государственные и коммерческие производители СО дополняют друг друга в обеспечении важнейшими средствами измерительных лабораторий, которым необходимо как можно точнее выполнять самые разнообразные измерительные задачи в пределах пригодности этих средств для использования по назначению.

Текущие проекты, будущие тенденции и вызовы, новые разработки сертифицированных стандартных образцов

Основной причиной проведения совещания государственных производителей СО является, прежде всего, необходимость определения совпадающих интересов, для более оптимального использования ограниченного государственного финансирования и технической компетентности, относящейся к человеческим ресурсам. Как правило, лучше, чтобы существовали два разных типа ССО, чем два близких ССО, если нет веских оснований для дублирования. Обмен информацией о правовых стимулах может помочь сократить ненужное дублирование. Например, многие аналиты, относящиеся к безопасности пищевых продуктов, имеют схожие правовые ограничения в разных юрисдикциях. Путем обмена информацией о законодательных требованиях финансируемые государством производители могут обеспечить пригодность СО, произведенного одним производителем, для применения в широком диапазоне юрисдикций, сократить затраты государственных средств на глобальном уровне. И наоборот, лаборатория, расположенная в любой точке мира и проводящая измерения для реализации конкретного законодательства, может использовать любой стандартный образец при условии, что он сертифицирован по (юридически) обоснованному свойству в аналогичной матрице при подходящей концентрации. Следовательно, в связи с тем, что разработка ССО высокого качества требует вложения денег, времени и человеческих ресурсов, дублирования следует избегать.

В табл. 1–5 приведен схематический обзор текущей деятельности финансируемых государством производителей СО, представленных на заседании.

В данных таблицах матрицы указаны в строке и свойства, подлежащие сертификации, – в столбце. Эта компиляция демонстрирует только новые материалы, находящиеся в процессе производства в различных центрах, а не полный перечень всех ССО, имеющих у этих производителей СО. Буква в каждой клетке обозначает разных государственных производителей СО, как указано в примечании под каждой таблицей. Как правило, за некоторым исключением, только один или два производителя ориентируются на аналогичные комбинации матрицы и свойства, подлежащие сертификации. Это наглядно показывает, что государственные производители СО уже дополняют друг друга во многих отношениях. В некоторых случаях указание двух произ-

Таблица 1. Текущая деятельность в области разработки стандартных образцов пищевых продуктов и кормов, матрицы указаны в строке, заданные свойства – в столбце

	Витамины	Элементы	Proxi-mates	Жирн. кислоты	Аминокислоты	Секвенирован. ДНК	ДНК	Число клеток	Пестициды	РАНs	Нитраты	Лекарства	Радионуклиды	Микотоксины	Водорослев. токсины	Определен. вида	GMO	Капсаицин	SO ₂	Содерж. этил. спирта
Раствор						J	J					C		S, C	S, C					
Растения	N, K	N, B, S, K	N	N					J	N, K	L	C	K, U	N, S, C, K, J			J	K		
Ткани животных	K	L, J	L	N				J				S, J, C	K, U		C, U					
Вода		L																		
Напитки															C				L	L
Перераб. пищ. прод. корма		L, J	L										U							
Детск. смеси	K	K		K	S															
Таблетки	N															N				

A = NMIA; B = BAM; C = NRC; J = JRC; K = KRISS; L = LGC; N = NIST; S = NMISA; U = IAEA

РАН полициклические ароматические углеводороды, GMO – материалы генетически модифицированных организмов

Таблица 2. Текущая деятельность в области разработки стандартных образцов для здравоохранения (клинических), матрицы указаны в строке, заданные свойства – в столбце

	Конц. копии ДНК	Масс конц. ДНК	Секвенирован. ДНК	Протеомика	Общее число клеток	Протеины	Меченые протеины	Ферменты	Гликаны	Гормоны	Жирн. кислоты	Элементы	Витамины	Лекарства	Бактериальн. токсины	Этанол
Раствор	N, A	N	N	N	N	N	N		N						J	L, A
Чистые соединения						C		J		C, A				L, A		
Моча						N				A				A		
Сыворотка/плазма		K				N				N	N	L	N, K			
Кровь												L		L		
Гемолизат						K										
Другие жидкости человека						J										

A = NMIA; B = BAM; C = NRC; J = JRC; K = KRISS; L = LGC; N = NIST; S = NMISA; U = IAEA

Таблица 3. Текущая деятельность в области разработки стандартных образцов для контроля окружающей среды, матрицы указаны в строке, заданные свойства – в столбце

	Элементы	Хим. в-ва	Стаб. изотопы	Радионуклид	ПАН	PCB	BFRs/HBCDD	PFAA	PFR	Пестициды	OC	МОН	Другие орган. в-ва	Вредн. загрязн. атмосф.	НС/парниковые газы	Соед. серы	Соляная/плави- вая к-ты
Раствор		N, L	N, L														
Пыль (PM10 PM2,5)	J						N	N	N								
Почва от-лож. горн. породы	N, U		U	K, U	B, N, U	N, U	N, J, U	N, A		N	U	B, U					
Сырая нефть													N				
Ткань животных	N, U, J			U	U	U	J, U				J, U	U					
Газ			U											S, K	S, N, U	S, K	K
Вода	K, J		U														
Орг. в-во			U	U													
				U													
				U													

A = NMIA; B = BAM; C = NRC; J = JRC; K = KRISS; L = LGC; N = NIST; S = NMISA; U = IAEA

ПАН полициклические ароматические углеводороды, PCB полихлорбифенил, BFR бромированные огнестойкие добавки, HBCDD гексабромциклодекан, PFAA перфторалкильные кислоты, PFR фосфорные огнестойкие добавки, OC органический углерод, МОН углеводороды минеральных масел, PC – углеводороды.

Таблица 4. Текущая деятельность в области разработки промышленных стандартных образцов, матрицы указаны в строке, заданные свойства – в столбце

	Фталаты	Вымываемость	ПАН	FAMES	Элементы	SY 124 EU- фискал маркер
Дерево					N	
Стекло		B			N, B	
Нефть					N	
Пластик	N		B, K			
Металлы/сплавы					N, B, J	
Керамика					B	
Дизельное топливо						J

A = NMIA; B = BAM; C = NRC; J = JRC; K = KRISS; L = LGC; N = NIST; S = NMISA; U = IAEA

ПАН полициклические ароматические углеводороды, FAMES метиловые эфиры жирных кислот.

Таблица 5. Текущая деятельность в области разработки стандартных образцов физических свойств, матрицы указаны в строке, заданные свойства – в столбце

	Размер частиц	Толщина слоя	Пропуск. способность	Энтальпия плавления	Квантовый выход	Энтальпия синтеза	Форма частиц	Зета потенц.
Порошок	C						C	C
Суспензия	N, B, J				B		J	J/N
Ткань		N						
Металл на кварце			N			L		
Si/Ge				N				
Раствор			N					
Пленка			B					

A = NMIA; B = BAM; C = NRC; J = JRC; K = KRIS; L = LGC; N = NIST; S = NMISA; U = IAEA

водителей обозначает проекты, выполняемые совместно, например, NIST и JRC сотрудничают в производстве СО суспензии наноматериалов, сертифицируемых на их зета потенциал. В других областях существует определенное дублирование там, где может возникнуть вопрос о замене устаревших материалов (например, микроэлементы в пищевых продуктах) или где определению подлежат многочисленные параметры во многих разных товарах (например, микотоксины). Эта конкретная область может также представлять интерес для целевого производства СО там, где определенные товары не потребляются (или не анализируются) на международном уровне (хотя область в целом уже охвачена). Однако для обеих этих областей явные совпадения обусловлены широкими категориями («элементы в пищевых продуктах»), в некоторых случаях из-за проблем с доставкой или биологической безопасностью (например, для афлатоксинов).

Большинство государственных производителей СО нацелено на конкретные категории материалов, например, водорослевые биотоксины, материалы генетически модифицированных организмов (ГМО), сертифицированные газовые смеси, стали и сплавы, ССО для контроля окружающей среды или ССО для пищевых добавок. В этом отношении многие производители будут продолжать работы по совершенствованию и разработке новых материалов, типичных для их области компетенции.

Номенклатуру СО государственных производителей СО, присутствовавших на этом заседании, можно найти на их сайтах [4–12].

Все производители сталкиваются с новыми проблемами в областях (С)СО для определения вида на основе секвенирования ДНК, наночастиц, включенных в пищевые продукты или косметику, микропластика в пищевых

продуктах и окружающей среде, справочных данных для сравнения алгоритмов и данных биоинформатики, материалов мелкой атмосферной пыли, СО аллергенов и клинических стандартных образцов, относящихся к старению населения. Новые требования также ставят проблемы; большинство финансируемых государством производителей, присутствовавших на заседании, видит свои задачи в решении вопросов коммутативности для клинических стандартных образцов.

Последующие мероприятия

На этом заседании государственные производители СО приняли решение об организации ежегодных последующих мероприятий в режиме видеоконференций по причине широкой географии участников. Примерно каждые три года должно проводиться очное заседание. Обсуждался также обмен специалистами в качестве еще одной возможности. Кроме того, производители договорились общаться между собой на постоянной основе по вопросу СО, которые они не планируют заменять. Последний аспект важен по двум причинам: во-первых, отказ от замены устаревших материалов освобождает ресурсы для новых разработок с целью решения сложных проблем, требующих значительных вложений в исследование и разработку на начальной стадии. Во-вторых, прекращение производства конкретного СО может вызвать проблемы для определенной части метрологического сообщества. В этом отношении для производителей СО также важно заранее проинформировать лаборатории об истощении запасов СО, чтобы аналогичные ССО от другого производителя могли покрыть потребности. База данных COMAR – это онлайн-инструмент поиска подходящих ССО / СО, охватывающий большое число производителей [13].

Выражение признательности. IAEA (МАГАТЭ) благодарно Правительству Княжества Монако за поддержку, оказанную его экологическим лабораториям.

Открытый доступ. Данная статья распространяется на условиях Creative Commons «С указанием авторства» 4.0 Международная лицензия (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), что позволяет неограниченное

применение, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии указания первого автора и источника, предоставления ссылки на лицензию Creative Commons и указания на возможное внесение изменений.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 17034 (2016) General requirements for the competence of reference material producers. ISO, Geneva
2. ISO Guide 30 (2015) Reference materials – selected terms and definitions. ISO, Geneva
3. ISO/IEC Guide 99 (2007) International vocabulary of metrology – basic and general concepts and associated terms (VIM). ISO, Geneva
4. National metrology institute of Korea (KRISS). http://www.kriss.re.kr/eng/rnd/rnd03_2.html. Accessed 20 July 2018
5. Standard reference materials. NIST <https://www.nist.gov/srm>. Accessed 20 July 2018
6. Certified reference materials. National Research Council Canada. www.nrc.ca/crm. Accessed 20 July 2018
7. National Metrology Institute of South Africa (NMISA). <http://www.nmisa.org>. Accessed 20 July 2018
8. Certified Reference Materials catalogue of the JRC. <https://crm.jrc.ec.europa.eu/>. Accessed 20 July 2018
9. UK National Measurement Laboratory. <https://www.lgcgroup.com/our-science/national-measurement-laboratory/#.WstY-v5lJ9A>. Accessed 20 July 2018
10. Reference materials BAM. <https://rrr.bam.de/RRR/Navigation/EN/Reference-Materials/uebersicht-reference-materials.html>. Accessed 20 July 2018
11. Reference Material Online Catalog IAEA. <https://nucleus.iaea.org/rpst/referenceproducts/ReferenceMaterials/index.htm>. Accessed 20 July 2018
12. Certified Reference Materials NMI. <http://www.measurement.gov.au/Services/CertifiedReferenceMaterials/Pages/default.aspx>. Accessed 20 July 2018
13. COMAR database. <https://www.comar.bam.de/home/login.php>. Accessed 20 July 2018

■ ЭТАЛОНЫ / MEASUREMENT STANDARDS

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24

УДК 53.089.68:669.015.5

РАЗРАБОТКА ЭТАЛОНОВ СРАВНЕНИЯ
В ВИДЕ МЕТАЛЛОВ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ© Л. А. Конопелько^а, П. В. Мигаль^б, Е. П. Собина^б

^а ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
e-mail: fhi@b10.vniim.ru

^б ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»),
г. Екатеринбург, Российская Федерация
e-mail: mig@uniim.ru

Поступила в редакцию 29 апреля 2019 г., после доработки – 31 мая 2019 г.

Принята к публикации – 3 июня 2019 г.

Статья посвящена разработке эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn). Оценка массовой доли основного компонента (МДОК) выполнена косвенным способом (100 % минус сумма примесей). Примесный состав материалов эталонов сравнения определен методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, восстановительного и окислительного плавления с применением Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176. Относительная расширенная неопределенность МДОК ($k=2$, $P=0,95$) в эталонах сравнения составила менее 0,01 %, в гравиметрически приготовленных растворах эталона сравнения – менее 0,05 % в большинстве случаев. Растворы эталонов сравнения были использованы при определении аттестованных значений массовой доли и массовой концентрации металлов в стандартных образцах состава моноэлементных растворов утвержденных типов. Относительная расширенная неопределенность аттестованных значений ($k=2$, $P=0,95$) стандартных образцов составила от 0,22 % до 0,54 %. Таким образом, была продемонстрирована возможность использования металлов в качестве эталонов сравнения для хранения единицы массовой доли основного компонента и ее передачи при характеристике стандартных образцов состава растворов соответствующих химических элементов. Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке государственных эталонов сравнения в виде высокочистых веществ для воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав твердых веществ» под шифром «Чистота» (2015–2016 гг.) и опытно-конструкторской работы «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке государственных эталонов сравнения в виде высокочистых

Ссылка при цитировании:

Конопелько Л. А., Мигаль П. В., Собина Е. П. Разработка эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 2. С. 15–24. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24>.

For citation:

Konopelko L. A., Migal P. V., Sobina E. P. Development of transfer measurement standards in the form of high-purity metals. Reference materials. 2019; 15 (2): 15–24. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24> (In Russ.).

* Работа выполнена в рамках научно-исследовательской работы под шифром «Чистота» (2015–2016 гг.) и опытно-конструкторской работы под шифром «Чистота-26» (2017–2019 гг.)

веществ для воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав твердых и жидких веществ и разработка референтных методик измерений», шифр «Чистота-2» в области физико-химических измерений состава и свойств неорганических компонентов в твердых веществах (металлы и соли) и показателей пищевой безопасности» под шифром «Чистота-2б» (2017–2019 гг.).

Ключевые слова: эталон сравнения, неопределённость, чистые вещества, прослеживаемость, массовая доля основного компонента, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24

DEVELOPMENT OF TRANSFER MEASUREMENT STANDARDS IN THE FORM OF HIGH-PURITY METALS

© Leonid A. Konopelko^a, Pavel V. Migal^b, Egor P. Sobina^b

^aD. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation
e-mail: fhi@b10.vniim.ru

^bUral Research Institute for Metrology (UNIIM), Ekaterinburg, Russian Federation
e-mail: mig@uniim.ru

Received – 29 April, 2019. Revised – 31 May, 2019.

Accepted for publication – 3 June, 2019.

The article studies the development of transfer measurement standards in the form of high-purity metals (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn). The evaluation of the mass fraction of the main component (MDOK) is performed by an indirect method (100% minus the sum of impurities). The impurity composition of the reference measurement standard materials was determined by mass spectrometry with inductively coupled plasma, reductive and oxidative melting using the State primary measurement standard of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of the component in liquid and solid substances and materials, based on coulometry, GET 176. The relative expanded uncertainty of MDOK ($k = 2$, $P = 0,95$) in the reference measurement standards was less, than 0,01 %, in gravimetrically prepared solutions of the reference measurement standard it was less than 0,05 % in most cases. The solutions of the reference measurement standards were used in the determination of certified values of metal mass fraction and mass concentration in reference materials for composition of mono-element solutions of approved types. The relative expanded uncertainty of certified values ($k = 2$, $P = 0,95$) of reference materials varied from 0,22 % to 0,54 %. Thus, it was demonstrated that metals can be used as reference measurement standards for storing a unit of the mass fraction of the main component and transferring it during characterization of reference materials for composition of solutions of the corresponding chemical elements. This work was performed within the research project «Research in the field of measurements of physicochemical composition and properties of substances, aimed at the development of State transfer measurement standards in the form of high-purity substances for reproduction and transfer of the units, characterizing chemical composition of solid substances» under the code «Purity» (2015–2017) and research and development project «Research in the field of measurements of physicochemical composition and properties of substances, aimed at the development of State transfer measurement standards in the form of high-purity substances for reproduction and transfer of the units, characterizing the chemical composition of solid substances and the development of reference measurement procedures» under the code «Purity-2» in the field of physicochemical measurements of composition and properties of inorganic components in solid substances (metals and salts) and food safety indicators under the code «Purity-2b» (2017–2019).

Key words: transfer standard, uncertainty, pure substances, traceability, mass fraction of the main component, mass spectrometry with inductively coupled plasma

Используемые в статье сокращения

СИ – международная система единиц величин
МДОК – массовая доля основного компонента
ГПЭ – Государственный первичный эталон

Введение

Деятельность международных метрологических организаций, таких как Консультативный комитет по количеству вещества Международного Комитета Мер и Весов (КККВ МКМВ), КООМЕТ и национальных метрологических институтов направлена на обеспечение единства измерений и прослеживаемости результатов измерений к международной системе единиц величин (СИ) [1]. Основной и очень важной частью системы прослеживаемости результатов измерений являются материалы с известным (сертифицированным) значением содержания компонентов и установленными неопределенностями этих значений (стандартные образцы утвержденного типа). Для их создания необходимы чистые вещества, аттестованные на более высоком – эталонном уровне, т. е. эталоны сравнения.

Эталоны сравнения представляют собой твердые чистые неорганические вещества с установленным значением массовой доли основного компонента (МДОК) с наивысшей точностью или с точностью, достаточной для передачи единицы величины от Государственного первичного эталона (ГПЭ) следующим звеньям поверочной схемы. Эталоны сравнения исследуют в соответствии с методиками воспроизведения единиц величин, характеризующих содержание компонентов с использованием Государственных первичных и вторичных эталонов, включают в состав ГПЭ.

Обзор литературы

В документе [2] даны рекомендации по выбору материала эталона сравнения и способу оценки чистоты исходя из целевой неопределенности МДОК. Этот документ составлен с учетом международных тенденций в области метрологического применения чистых веществ [3–5] и опробован с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176¹

¹ ГЭТ 176-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397860>.

Abbreviations used in the article

SI – the international system of units
MDOK – mass fraction of the main component
GGE – State primary etalon

в сличениях CCQM-P107.1 «Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes» [6], CCQM-P149 «Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination» [7] (представлены результаты, полученные косвенным способом) и COOMET 645/RU/14 «Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катушке марки КМ6 М0016 для определения чистоты меди» [8] (представлены результаты, полученные как прямым, так косвенным способом).

Эталоны сравнения, как и их зарубежные аналоги: Primary reference material; primary material [9], принципиально отличаются от чистых материалов, представленных на рынке, достоверностью и полнотой определения МДОК и могут быть использованы как основа для обеспечения прослеживаемости измерений единиц величин, характеризующих состав веществ и материалов. С учетом международного опыта [1,10] является целесообразным создание иерархической системы передачи единиц величин во главе с эталонами сравнения и далее через их растворы (Primary calibration solution; primary elements solutions [11]) к коммерческим стандартным образцам, с помощью которых проводят калибровку аналитического оборудования в испытательных лабораториях (рис. 1).

Материалы и методы

В качестве материалов эталонов сравнения были выбраны чистые металлы в виде компактных слитков, кусков или дроби (Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mn, Ni, Pb, V, Zn за исключением молибдена, материал которого – порошок) для минимизации поверхности, на которой могут накапливаться примеси из окружающей среды. Для приготовления растворов использовали очищенные путем некипящей дистилляции азотную и плавиковую кислоты и деионизованную воду. Взвешивание проводили на весах I специального класса точности Mettler-Toledo AG, XP205; A&D Company Ltd., GX-1000.

Примесный состав материала эталона сравнения определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICPMS, PerkinElmerInc, NexION 300D, NexION 2000), восстановительного (CGHE, EltraGmbH ELEMENTRAC ONH-p) и окислительного плавления (CGHE, BrukerElementalGmbH, G4 ICARUS). Оценки

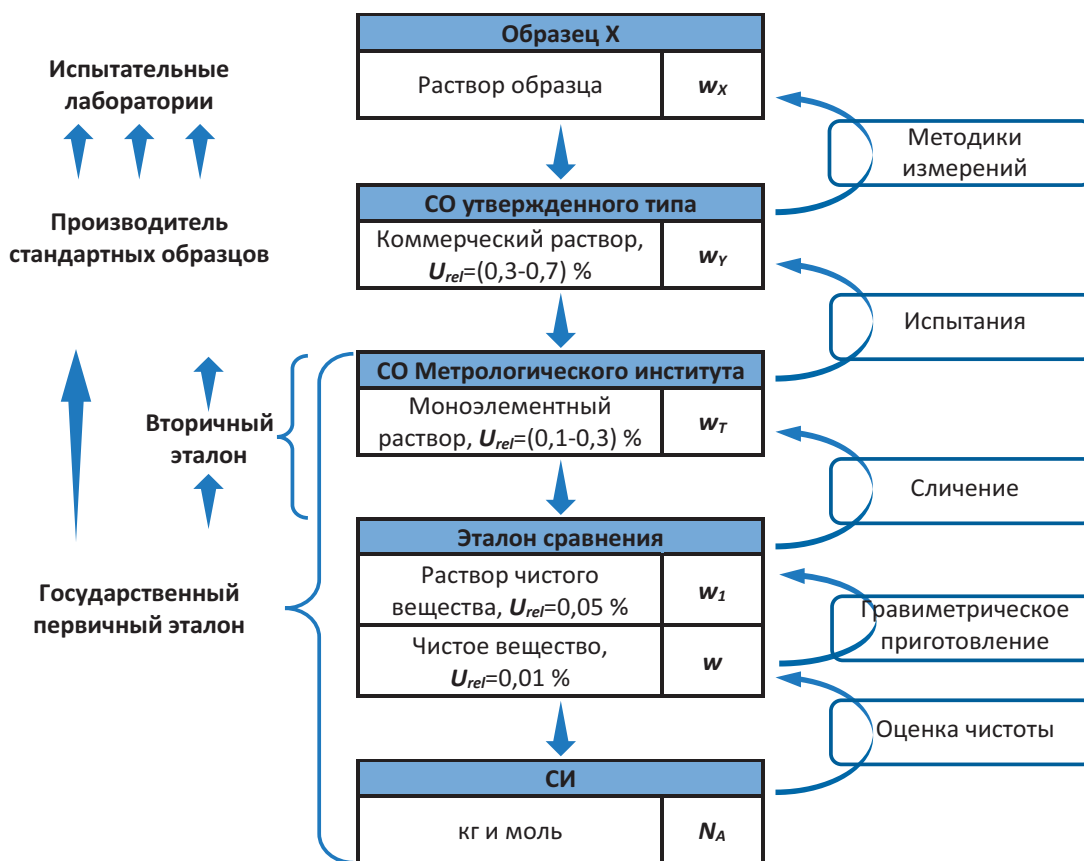


Рис. 1. Цепочка метрологической прослеживаемости для элементного анализа. Она показывает связь массовой доли w_x элемента в неизвестном образце X с СИ,

где: N_A – постоянная Авогадро; U_{rel} – относительная расширенная неопределенность ($k=2$; $P=0,95$) [12]

Fig. 1. Metrological traceability chain for elemental analysis. It shows the relationship of mass fraction w_x of an element in an unknown sample X with the SI, where: N_A is Avogadro constant; U_{rel} is a relative expanded uncertainty ($k=2$; $P=0.95$) [12]

МДОК эталона сравнения (w) и ее расширенной неопределенности (U , $k=2$, $P=0,95$) получены по уравнениям

$$w = 100 - \sum_{i=1}^n z_i - \sum_{j=1}^r \frac{y_j}{2}, \quad (1)$$

$$U = 2 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n u_{xi}^2 + \sum_{j=1}^r \left(\frac{y_j}{2 \cdot \sqrt{3}} \right)^2 + u_h^2}, \quad (2)$$

где x_i – массовая доля i -й обнаруженной примеси;

n – количество обнаруженных примесей;

y_j – предел обнаружения, установленный для j -й примеси по 3σ критерию;

r – количество пределов обнаружения;

$u(x_i)$ – стандартная неопределенность измерений i -й примеси;

u_h – оценка стандартной неопределенности от неоднородности, оцененная по формуле

$$u_h = \left(\sum_{i=1}^n x_i / \sum_{l=1}^d x_l \right) \cdot \sqrt{\sum_{l=1}^d \max(S_{el}; S_{Hl})^2}, \quad (3)$$

где d – количество обнаруженных примесей, по которым произведен расчет неоднородности ($l=1 \dots d$);

S_{el} – стандартное отклонение однородности по сумме квадратов отклонений от средних значений для каждой пробы;

S_{Hl} – стандартное отклонение однородности по сумме квадратов отклонений средних результатов в пробе от общего среднего.

Передача единицы массовой доли компонента от эталонов сравнения стандартным образцам растворов элементов произведена на основе компаративных

измерений относительных сигналов компонента и внутреннего стандарта методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES, PerkinElmerInc, Optima 7300DV) [13]. Для калибровки были использованы растворы эталонов сравнения, приготовленные гравиметрически. Ниже приведены уравнение измерений массовой доли компонента (w_2) в материале стандартного образца моноэлементного раствора и уравнение для оценки массовой доли компонента (w_1) в растворе эталона сравнения [14]:

$$w_2 = w_1 \cdot \frac{m_{Sample.1}}{m_{Sample.2}} \cdot \frac{m_{IntSt.2}}{m_{IntSt.1}} \cdot \frac{I_{Analyte.2}}{I_{Analyte.1}} \cdot \frac{I_{IntSt.1}}{I_{IntSt.2}} \cdot K, \quad (4)$$

$$w_1 = K_{stab} \cdot K_{homo} \cdot K_{evap} \cdot \left(w_{blank} + \frac{m_n \cdot w \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} - 1 \right)}{m_r \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_n} - 1 \right)} \right), \quad (5)$$

где $m_{Sample.1}$ – масса раствора эталона сравнения, г;
 $m_{Sample.2}$ – масса раствора стандартного образца, г;
 $m_{IntSt.1}$ – масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения, г;
 $m_{IntSt.2}$ – масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца, г;

$I_{Analyte.1}$, $I_{Analyte.2}$ – интенсивности эмиссии компонента в растворах эталона сравнения и стандартного образца соответственно, мВ·нм;

$I_{IntSt.1}$, $I_{IntSt.2}$ – интенсивности эмиссии внутреннего стандарта в растворах эталона сравнения и стандартного образца соответственно, мВ·нм;

K – эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений;

K_{stab} , K_{homo} , K_{evap} – коэффициенты, связанные с временной стабильностью, с однородностью и с возможным испарением раствора эталона сравнения в процессе приготовления соответственно (в расчетах принимаются равными 1, а их неопределенности устанавливаются экспериментально);

m_{blank} – массовая доля компонента в бланке, %;

m_n – масса навески эталона сравнения, г;

m_r – масса раствора эталона сравнения, г;

w – массовая доля основного компонента в исходном материале, %;

ρ_a , ρ_r , ρ_n – плотности воздуха, раствора и эталона сравнения соответственно, кг/м³.

Результаты исследования

Обобщенные результаты исследований по разработке эталонов сравнения представлены в табл. 1.

С учетом того, что относительная расширенная неопределенность МДОК в растворе эталона сравнения обычно не хуже 0,05 %, относительная расширенная

Таблица 1. Характеристики разработанных эталонов сравнения

Table 1. Characteristics of the developed transfer measurement standards

Элемент	w , %	Сумма x_i , %	Сумма y_j , %	u_h , %	$U (k=2, P=0,95)$, %
V	99,9377	0,0554	0,0138	0,0016	0,0084
Cr	99,9875	0,0040	0,0171	0,0008	0,0076
Mn	99,7686	0,2274	0,0081	0,0208	0,0422
Fe	99,9636	0,0358	0,0013	0,0045	0,0094
Co	99,9823	0,0154	0,0047	0,0013	0,0033
Ni	99,9779	0,0191	0,0061	0,0017	0,0061
Cu	99,9919	0,0068	0,0025	0,0002	0,0016
Zn	99,9921	0,0070	0,0017	0,0003	0,0013
Cd	99,9956	0,0001	0,0087	0,0001	0,0053
Ag	99,9618	0,0369	0,0027	0,0021	0,0046
Pb	99,9960	0,0006	0,0067	0,0001	0,0051
Mo	99,7364	0,2636	0,0003	0,0182	0,0368
Ge	99,9966	0,0004	0,0031	0,0004	0,0026

неопределенность массовой доли этого компонента в стандартном образце состава раствора будет порядка 0,3–0,7 % в зависимости от его стабильности или назначенного срока годности. Метрологические характеристики первых партий стандартных образцов с номинальным значением массовой концентрации

1000 мг/дм³ представлены в табл. 2.

Типичные бюджеты неопределенностей массовой доли компонента (w_2) в материале стандартного образца состава моноэлементного раствора и массовой доли компонента (w_1) в растворе эталона сравнения приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 2. Метрологические характеристики разработанных стандартных образцов

Table 2. Metrological characteristics of the developed reference materials

Элемент	№ ГСО	Массовая доля, млн ⁻¹	$U_{rel}(k=2, P=0,95), \%$	Массовая концентрация, мг/дм ³	$U_{rel}(k=2, P=0,95), \%$
V	11235–2018	984,3	0,36	1000,0	0,54
Cr	10946–2017	984,0	0,23	1000,1	0,36
Mn	10954–2017	983,7	0,23	999,8	0,36
Fe	10938–2017	983,9	0,23	1000,1	0,36
Co	10950–2017	983,7	0,24	1000,2	0,36
Ni	11247–2018	987,9	0,38	999,7	0,52
Cu	10942–2017	983,6	0,22	1000,1	0,44
Zn	11243–2018	989,9	0,39	1 000,7	0,54
Cd	11255–2018	984,5	0,33	1 000,0	0,49
Pb	11251–2018	988,4	0,39	999,5	0,54
Ge	10926–2017	960,9	0,27	1000,2	0,40

Таблица 3. Типичный бюджет неопределенности массовой доли компонента в материале стандартного образца состава моноэлементного раствора с учетом корреляций между величинами интенсивности эмиссии компонента и внутреннего стандарта

Table 3. Typical uncertainty budget for mass fraction of a component in a reference material for composition of mono-element solution, correlations between the values of emission intensity of the component and the internal standard taken into account

Источник		Значение	u	Единица величины	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в растворе эталона сравнения	w_1	999,95	0,24	млн ⁻¹	1,000	$5,8 \cdot 10^{-2}$	3,37
Масса раствора эталона сравнения	$m_{Sample.1}$	2,5063	0,0002	г	399,0	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,37
Масса раствора стандартного образца	$m_{Sample.2}$	2,5020	0,0002	г	-399,7	$6,4 \cdot 10^{-3}$	0,37
Масса внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt.1}$	20,9754	0,0002	г	-47,68	$9,1 \cdot 10^{-5}$	0,01
Масса внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$m_{IntSt.2}$	20,6651	0,0002	г	48,40	$9,4 \cdot 10^{-5}$	0,01
Интенсивность эмиссии компонента в растворе эталона сравнения	$I_{Analyte.1}$	1714 930	1187	мВ · нм	$-6 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$	28,0

Продолжение табл. 3
Table 3 continuation

Источник		Значение	u	Единица величины	c	$(u \cdot c)^2$	Вклад, %
Описание	Обозначение						
Интенсивность эмиссии компонента в растворе стандартного образца	$I_{Analyte,2}$	1 713 523	1110	мВ · нм	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-1}$	24,5
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$I_{IntSt,1}$	1 260 433	770	мВ · нм	$8 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-1}$	21,8
Интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$m_{IntSt,2}$	1 242 715	695	мВ · нм	$-8 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	18,3
Эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений	K	1	$1,99 \cdot 10^{-4}$	1	1000,1	$4,0 \cdot 10^{-2}$	2,32
Повторяемость	w_2	1000,10	0,13	млн ⁻¹	1	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,96
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе эталона сравнения	$r(I_{Analyte,1}; I_{IntSt,1})$	0,94824	$9,1 \cdot 10^5$	1	$-5 \cdot 10^{-7}$	$-8,0 \cdot 10^{-1}$	-46,8
Коэффициент корреляции интенсивностей эмиссии компонента и внутреннего стандарта в растворе стандартного образца	$r(I_{Analyte,2}; I_{IntSt,2})$	0,93265	$7,7 \cdot 10^5$	1	$-5 \cdot 10^{-7}$	$-6,8 \cdot 10^{-1}$	-39,5
Стандартная неопределенность типа А	u_A	0,3514		млн ⁻¹			
Стандартная неопределенность типа В	u_B	0,3321		млн ⁻¹			
Суммарная стандартная неопределенность	$u_c(w_2)$	0,48		млн ⁻¹			
Расширенная неопределенность ($k=2$, $P=0,95$)	$U(w_2)$	0,97		млн ⁻¹			

Таблица 4. Типичный бюджет неопределенности массовой доли компонента в растворе эталона сравнения меди высокой чистоты

Table 4. Typical uncertainty budget for mass fraction of a component in high-purity copper solution of a transfer measurement standard

Источник		Значение	u	Единица величины	c	$u \cdot c$	$u \cdot c$, %
Описание	Обозначение						
Массовая доля основного компонента в исходном материале	w	999,940	0,060	‰	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	12,7
Масса навески	m_n	1,0019	0,0002	г	1,0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	42,1
Масса раствора	m_r	1000,901	0,002	г	$-1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,3
Плотность воздуха	ρ_a	1,1336	0,0079	кг/м ³	$-8,7 \cdot 10^{-4}$	$6,9 \cdot 10^{-6}$	1,5

Продолжение табл. 4
Table 4 continuation

Источник		Значение	<i>и</i>	Единица величины	<i>c</i>	<i>и·c</i>	<i>и·c, %</i>
Описание	Обозначение						
Плотность исходного материала	ρ_n	8920	500	кг/м ³	$-1,4 \cdot 10^{-8}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	1,5
Плотность раствора	ρ_r	1017	5	кг/м ³	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	1,2
Массовая доля компонента в бланке	w_0	0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	10,5
Возможная неоднородность раствора	K_{homo}	1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$1,0 \cdot 10^{-5}$	2,1
Стабильность раствора*	K_{stab}	1	$3,3 \cdot 10^{-5}$	‰	1,0	$3,3 \cdot 10^{-5}$	7,0
Возможное испарение раствора	K_{evap}	1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	‰	1,0	$1,0 \cdot 10^{-4}$	21,1
Массовая доля в растворе	w_l	0,99995		‰	* по потере массы в бутылках Nalgene вместимостью 125 см ³ PEHD за 1 месяц		
Суммарная стандартная неопределенность	$uc(w_l)$	0,00024		‰			
Расширенная неопределенность ($k=2$, $P=0,95$)	$U(w_l)$	0,00048		‰			

Обсуждение и заключения

На основании изложенного выше можно сделать следующие основные выводы.

1. Разработаны 13 эталонов сравнения в виде чистых металлов, которые в большинстве случаев позволяют хранить единицу МДОК с относительной расширенной неопределенностью ($k=2$, $P=0,95$) не хуже 0,01 %.
2. Эталонные сравнения включены в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176.
3. Гравиметрическое приготовление растворов эталонов сравнения с относительной расширенной неопределенностью ($k=2$, $P=0,95$) не хуже 0,05 % позволяет передать единицу массовой доли компонента стан-

дартным образцам состава растворов элементов с относительной расширенной неопределенностью ($k=2$, $P=0,95$) порядка (0,1–0,3) %.

Вклад соавторов

Конопелько Л. А.: концепция и инициация исследования, методическая поддержка, общее руководство работами, анализ результатов.

Мигаль П. В.: определение замысла и методологии статьи, анализ литературы, получение и обработка экспериментальных данных, работа с текстом статьи.

Собина Е. П.: анализ литературы, критический анализ результатов, доработка текста статьи.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

ЛИТЕРАТУРА

1. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений / С. В. Медведевских [и др.] // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 58–67.
2. МИ 3560–2016 Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах.

REFERENCES

1. 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. Reference materials. 2014;(3):58–67. (In Russ.)
2. MI 3560–2016 Recommendation. GSE. Estimation of uncertainty in measurements of the mass fraction of the main component in inorganic substances.

3. Vogl J., Kipphardt H., Richter S., Bremser W. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison // *Metrologia*. 2018. Vol. 55 No. 2. pp. 211–221. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa677>
4. Vogl J. CCQM–IAWG17–28 Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. // CCQM working group on inorganic analysis [сайт]. URL: https://www.bipm.org/wg/CCQM/IAWG/Allowed/April_2017/CCQM–IAWG17–28.pdf. (дата обращения: 15.03.2019).
5. High purity metals as primary calibration materials for elemental analysis-their importance and their certification / R. Matschat [et al.] // *Materials Transactions*. 2002. Vol. 43. No. 2, pp. 90–97. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.90>
6. Vogl J., Kipphardt H., H. J. Heinrich, Sobina E., Tabatchikova T. CCQM-P107.1 Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes, BAM Federal institute for Materials Research and Testing, Berlin, Draft Report 2014.
7. Vogl J. et.al. CCQM-P149 Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination, BAM Federal institute for Materials Research and Testing, Berlin, Draft B 2016.
8. COOMET 645/RU/14 Пилотные сличения в области измерения массовой доли меди и примесей в бескислородной медной катанке марки КМб М0016 для определения чистоты меди.
9. Kipphardt H., Matschat R., Vogl J. et al. Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination – status of international comparability // *Accreditation and Quality Assurance*. 2010. Vol. 15 No. 1. pp. 29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>.
10. Salit M. L., Turk G. C., Lindstrom A. P., Butler T. A., Beck II C. M., Norman B. Single-element solution comparisons with a high-performance inductively coupled plasma optical emission spectrometric method // *Anal. Chem.*, 2001. No. 73, pp. 4821–4829. <https://doi.org/10.1021/ac0155097>.
11. Мигаль П. В., Медведевских С. В., Фирсанов В. А. Способ оценки неопределенности аттестованного значения многокомпонентного стандартного образца // *Стандартные образцы*. Т. 15. № 1. 2019. С. 5–13.
12. Richter W., Guttler B. A national traceability system for chemical measurements // *Accreditation and Quality Assurance*. 2003. Vol. 8. No. 10. pp. 448–453. <https://doi.org/10.1007/s00769-003-0682-0>
3. Vogl J., Kipphardt H., Richter S., Bremser W. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison. *Metrologia*. 2018;55(2):211–221. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa677>
4. Vogl J. CCQM–IAWG17–28 Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. Available at: https://www.bipm.org/wg/CCQM/IAWG/Allowed/April_2017/CCQM–IAWG17–28.pdf. [accessed 15 March 2019].
5. Matschat R., Czerwensky M., Pattberg S., Heinrich H. J., Tutschku S. High purity metals as primary calibration materials for elemental analysis-their importance and their certification. *Materials Transactions*. 2002;43(2):90–97. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.90>
6. Vogl J., Kipphardt H., H. J. Heinrich, Sobina E., Tabatchikova T. CCQM-P107.1 Purity of Zinc with respect to six defined metallic analytes, BAM Federal institute for Materials Research and Testing, Berlin, Draft Report 2014.
7. Vogl J. et.al. CCQM-P149 Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination, BAM Federal institute for Materials Research and Testing, Berlin, Draft B 2016.
8. COOMET 645 / RU / 14 Pilot comparisons in the field of measuring the mass fraction of copper and impurities in oxygen-free copper wire rod of the KMb M001b brand to determine the purity of copper.
9. Kipphardt H., Matschat R., Vogl J., Gusarova T., Czerwensky M., Heinrich H. J., Hioki A., Konopelko L. A., Methven B., Miura T. et al. Purity determination as needed for the realization of primary standards for elemental determination – status of international comparability. *Accreditation and Quality Assurance*. 2010;15(1):29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>.
10. Salit M. L., Turk G. C., Lindstrom A. P., Butler T. A., Beck II C. M., Norman B. Single-element solution comparisons with a high-performance inductively coupled plasma optical emission spectrometric method. *Anal. Chem.* 2001;73:4821–4829. <https://doi.org/10.1021/ac0155097>.
11. Migal P. V., Medvedevskikh S. V., Firsanov V. A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material. *Reference materials*. 2019;15(1): 5–13. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2015-15-1-5-13>. (In Russ.).
12. Richter W., Guttler B. A national traceability system for chemical measurements. *Accreditation and Quality Assurance*. 2003;8(10):448–453. <https://doi.org/10.1007/s00769-003-0682-0>

13. Traceability system for elemental analysis / H. Kipphardt [et al.] // Accreditation and Quality Assurance. 2006. Vol. 10. No. 11, pp. 633–639.
<https://doi.org/10.1007/s00769-005-0084-6>

14. Gregory C. Turk and Marc L. Salit. A practical tool for establishing traceability in chemical measurements // NIST. 2006. URL: <http://www.nist.gov/mml/csd/inorganic/upload/turk.pdf> (дата обращения: 17.11.2015).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Конопелько Леонид Алексеевич – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
 e-mail: fhi@b10.vniim.ru
 ORCID: 0000-0002-4942-8329

Мигаль Павел Вячеславович – заместитель заведующего лабораторией метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
 e-mail: mig@uniim.ru

Собина Егор Павлович – канд. хим. наук, заместитель директора по инновациям, заведующий лабораторией метрологического обеспечения и наноиндустрии Уральского научно-исследовательского института метрологии, член-корреспондент Метрологической академии. Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
 e-mail: 251@uniim.ru
 ORCID: 0000-0001-8489-2437

13. Kipphardt H., Matschat R., Rienitz O., Schiel D., Gernand W., and Oeter D. Traceability system for elemental analysis // Accreditation and Quality Assurance. 2006. Vol. 10. No. 11, pp. 633–639. <https://doi.org/10.1007/s00769-005-0084-6>

14. Gregory C. Turk and Marc L. Salit. A practical tool for establishing traceability in chemical measurements // NIST. 2006. Available at: <http://www.nist.gov/mml/csd/inorganic/upload/turk.pdf> (accessed 17.11.2015).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid A. Konopelko – D. Sc. (Engineering), Professor, Principal researcher D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM). 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russian Federation
 e-mail: fhi@b10.vniim.ru

Pavel V. Migal – Deputy Head of the Laboratory 251 UNIIM. 4 Krasnoarmeyskaya st., Ekaterinburg, 620075, Russia
 e-mail: mig@uniim.ru

Egor P. Sobina – Ph. D. (Chem.), Deputy Director for Innovation, Head of laboratory of metrological assurance and nanoindustry, Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), corresponding member of the Russian Academy of Metrology. 4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation
 e-mail: 251@uniim.ru
 ORCID: 0000-0001-8489-2437

■ РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-25-38

УДК 006.9:53.089.68: 543.24

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОДГОТОВКИ МАТЕРИАЛА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ ВЛАЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

© С. В. Медведевских, М. Ю. Медведевских, М. П. Крашенинина

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»),
г. Екатеринбург, Российская Федерация
e-mail: krasheninina_m@uniim.ru, Researcher ID: B-8302-2019

Поступила в редакцию 24 апреля 2019 г., после доработки – 30 мая 2019 г.

Принята к публикации – 2 июня 2019 г.

В данной статье рассмотрены модели случайного параметра и случайного блуждания как альтернативные подходы для оценивания среднего квадратического отклонения от неоднородности при оценивании метрологических характеристик стандартных образцов, а также для контроля качества пробоподготовки твердых влажных веществ.

Описано поведение основных статистических критериев: общего среднего, стандартного отклонения, стандартного отклонения среднего и функции автокорреляции – как для реальных экспериментальных данных, так и для теоретических результатов измерений, которые смоделированы по методу Монте Карло, для модели случайного параметра и случайного блуждания. Показана необходимость дополнительных обоснований применений метода ANOVA для оценки среднего квадратического отклонения от неоднородности для материалов, чьи основные статистические критерии попадают под модель случайного блуждания.

Ключевые слова: стандартные образцы, качество подготовки материалов стандартных образцов, оценка неоднородности твердых влажных веществ, метод Монте Карло, метод ANOVA, ГЭТ 173-2017, модель случайного блуждания

Ссылка при цитировании:

Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П. Оценка качества подготовки материала стандартных образцов твердых влажных веществ // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 2. С. 25–38. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-25-38>.

For citation:

Medvedevskikh S. V., Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P. Quality assessment of the preparation of reference materials of moist solid substances. Reference materials. 2019; 15 (2): 25–38. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-25-38>.

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

QUALITY ASSESSMENT OF THE PREPARATION OF REFERENCE MATERIALS OF MOIST SOLID SUBSTANCES

Sergej V. Medvedevskikh, Maria Yu. Medvedevskikh, Maria P. Krasheninina

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), Ekaterinburg, Russia
Researcher ID: B-8302-2019 e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

Received – 24 April, 2019. Revised – 30 May, 2019.

Accepted for publication – 2 June, 2019.

Abstract. In this article considers the models of random parameter and random walk as alternative approaches for estimating the mean standard deviation associated with heterogeneity during both the evaluation of the metrological characteristics of reference materials, the quality control of samples prepared from moist solid substances. For the random parameter and random walk models, the behaviour of the basic statistical criteria is described, including the overall mean, standard deviation, standard deviation of the mean and function, obtained both for real experimental data and theoretical measurement results simulated according to the Monte Carlo method. It is shown that the application of the ANOVA method for evaluating the standard deviation associated with heterogeneity should be additionally validated for the materials, whose basic statistical criteria fall under the random walk model.

Keywords: certified reference material, processing quality of certified reference material, homogeneity study of moist solid substances, Monte Carlo method, ANOVA method, GET 173-2017, random walk model

Введение

Необходимым условием разработки стандартных образцов (СО) является оценивание стандартного отклонения от неоднородности материалов-кандидатов в СО. Руководство ISO Guide 35:2017 «Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability» [1] при оценках однородности стандартных образцов рекомендует при обработке результатов измерений применять методы дисперсионного анализа ANOVA, предусматривающих наличие многократных результатов анализа одной и той же пробы исследуемого вещества и позволяющих по отдельности оценить дисперсии, обусловленные неоднородностью вещества и ошибками измерений. Однако при использовании разрушающих структуру вещества методов анализа, в частности определение массовой доли воды в твердых веществах и материалах [2–3], возможно получение только единичных (однократных) измерений характеристик состава. Применение ANOVA в этом случае требует дополнительных обоснований. Зачастую такие методы применяют при определении массовой доли влаги в твердых сыпучих материалах [4–6]. Массовая доля влаги является одним из наиболее неравномерно распределенных по объему

показателей, поэтому выбрана для исследования особенностей подготовки материалов стандартных образцов (СО) твердых веществ.

Если результаты измерений x_i получены для проб материала СО, отобранных последовательно во времени из общего объема материала, выбранного для характеристики СО, то их можно моделировать в виде некоторой случайной числовой последовательности – в общем случае нестационарной, для которой определены и существуют математическое ожидание, дисперсия и автокорреляционная функция. В этом случае для характеристики СО на основе обработки эксперимен-

тальных данных $x_i, i = \overline{1, N}$ можно использовать известные методы теории случайных процессов и методы последовательного статистического анализа.

В настоящей работе для случая СО массовой доли влаги в твердых веществах, характеризующихся с помощью термогравиметрического метода, для принятия предварительных решений о качестве пробоподготовки и оценивания характеристик неоднородности рассмотрены модели случайного параметра (нормальное распределение, с выявляемым влияющим фактором, результаты измерений независимы) и случайного

блуждания (нормальное распределение с выявляемым влияющим фактором, результаты измерений зависимы) [7–9].

Теоретическая часть

Модель влажного дисперсного вещества при последовательном отборе проб из одной емкости

Пусть имеется емкость влажного твердого вещества объемом $V(\text{м}^3)$ и массой $M(\text{кг})$. Из этой емкости последовательно во времени отбираются пробы вещества одинаковой массой $m(\text{кг})$ с массовой долей воды $x = m_w / m, \text{кг} / \text{кг}, m_w$ – масса воды в пробе вещества, кг . Количество проб ограничено, и их суммарная масса меньше всей массы вещества в емкости M .

Массовая доля воды в каждой пробе вещества измеряется разрушающим пробу вещества методом в общем случае с неизвестной неопределенностью.

Результаты измерений массовой доли воды в пробах могут быть использованы для следующих целей.

1. Оценка массовой доли воды в веществе массой M .
2. Оценка массовой доли воды в веществе, оставшейся в емкости после отбора проб.
3. Оценка степени однородности отобранных проб по массовой доле воды.
4. Оценка качества процесса подготовки и отбора проб.
5. Оценка воспроизводимости процесса отбора и подготовки проб (качества методики отбора и подготовки проб).
6. Оценка неопределенностей, связанных с неоднородностью проб и ошибками (error) измерений.

Для построения статистической модели, описывающей распределение воды по объему вещества V и процессов пробоотбора и пробоподготовки, будем считать, что вещество в емкости можно разбить на объемы V_i с массой $m_i = m$, такие, что $\sum_{i=1}^N m_i = Nm = M$

с массовой долей воды в объеме $V_i: x_i = m_{wi} / m$, где m_{wi} – масса воды в i -объеме влажного вещества.

Тогда массовая доля воды массы M

$$\bar{x}_N = \frac{m_w}{M} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (1)$$

где $\sum_{i=1}^N m_{wi} = m_w$.

При этом неоднородность по массовой доле воды между пробами вещества объемами $V_i, i = 1, N$ можно характеризовать дисперсией от неоднородности

$$\sigma_H^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_N)^2. \quad (2)$$

Согласно [10], при отборе n – проб вещества, где $n \leq N$, оценить значение величины $\bar{x}_N$ можно так

$$\hat{\bar{x}}_N(n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \hat{x}_i, \quad (3)$$

$$D\hat{\bar{x}}_N(n) = \left(1 - \frac{n}{N}\right) \frac{Dx}{n}, \quad (4)$$

где $Dx = 1 / (n-1) \sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - \hat{\bar{x}}_N(n))^2$, $\hat{x}_i$ – результаты измерений величин x_i в общем случае с неизвестными

неопределенностями $u(x_i), i = \overline{1, n}$.

Если величины x_i независимы и нормально распределены и доступны многократные независимые измерения величин $x_i, i = \overline{1, n}$ с одинаковой неопределенностью $u(x)$, то для оценки величин σ_H и $u(x)$ в [10] предлагается применение метода ANOVA.

Модель результата измерений массовой доли воды $\hat{x}_{ij}$ будет иметь вид

$$\hat{x}_{ij} = \bar{x}_N + \delta_{Hi} + \varepsilon_{ij}, \quad (5)$$

где δ_{Hi} – случайная величина, которая характеризует случайный разброс значений массовой доли воды между пробами; $\forall i, j: E(\delta_{Hi}) = 0; D(\delta_{Hi}) = \sigma_H^2; \text{cov}(\delta_{Hi}, \delta_{Hj}) = 0$; при $i \neq j; \varepsilon_{ij}$ – случайная величина, характеризующая ошибки измерений; $\forall i, j: E(\varepsilon_{ij}) = 0; D(\varepsilon_{ij}) = \sigma_\varepsilon^2 = u^2(x); \forall i, i', j, j': \text{cov}(\varepsilon_{ij}, \varepsilon_{i'j'}) = 0$, при $i \neq i', j \neq j'; \text{cov}(\delta_i, \varepsilon_{ij}) = 0, E(\delta_{Hi}) = 0; E(\cdot), D(\cdot), \text{cov}(\cdot, \cdot)$ обозначают математическое ожидание, дисперсию и корреляцию случайных величин соответственно; $i, i' = \overline{1, n}, j, j' = \overline{1, J}, J$ – число измерений величин x_i .

В данной работе рассматривается случай, когда число анализируемых проб $n = N$, каждая проба анализируется один раз. Значение N точно неизвестно. В этом случае в рамках подхода [1] невозможно оценить по отдельности значения величин σ_H и $u(x)$.

Однако если величины x_i и $\hat{x}_i$ представить в виде

$$x_i = \bar{x}_N + \delta_{Hi}, \quad (6)$$

$$\hat{x}_i = x_i + \varepsilon_i, \quad (7)$$

то при выполнении для модели (6) – (7) условий применимости ANOVA при $J = 1$, указанных в настоящей работе для модели (5), можно показать, что оценкой величины $\bar{x}_N$ будет оценка, полученная по формуле (3) с дисперсией

$$D\hat{x}_N(n) = \sigma_H^2 + \frac{1}{n} \sigma_\varepsilon^2. \quad (8)$$

Иногда [2] модель (6)–(7) называют моделью случайного параметра [11].

Если N неизвестно, то дисперсию величины $\hat{x}_N(n)$ можно оценить по результатам измерений – $\hat{x}_i$, в виде:

$$D\hat{x}_N(n) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\hat{x}_N(n) - \hat{x}_i)^2. \quad \text{Уравнение (8)}$$

можно рассматривать как уравнение линейной регрессии относительно неизвестных коэффициентов σ_H^2 и σ_ε^2 в виде

$$Dx(j) = \sigma_\varepsilon^2 + j \cdot \sigma_H^2, \quad (9)$$

где $Dx(j) = \frac{1}{j-1} \sum_{k=1}^j (\bar{x}_j - x_k)^2$ – текущая дисперсия,

$\bar{x}_j = \frac{1}{j} \sum_{k=1}^j x_k$ – текущее среднее, $j = \overline{2, n}$. Может ока-

заться, что значение величины, полученное по (9), велико и не устраивает экспериментатора.

Тогда перед отбором проб из емкости вещество в емкости стараются механически усреднить по показателю массовой доли воды в веществе путем перемешивания.

В дальнейшем для построения статистической модели, описывающей изменения величин x_i после перемешивания вещества будем считать, что выполняются следующие предположения.

1. Вещество представляет собой макроскопическую систему, которая состоит из частиц твердого вещества, образующих пористую или дисперсную твердую основу; молекул воды, находящихся внутри и на поверхности твердой основы в виде жидкости, льда или пара или входящих в состав твердой основы в структурно-связанном (гидратированном) виде, если вещество твердой основы представляет собой кристаллогидрат; других отличных от воды компонентов состава влажного твердого вещества, находящихся внутри и на поверхности твердой основы в виде жидкости, газа или растворенной в воде, находящейся внутри или на поверхности твердой основы. Это означает, что данная модель исключает из рассмотрения влажные вещества в виде газов, органических жидкостей и суспензий и предполагает постоянство химического состава влажного твердого вещества. При этом имеет место термодинамический предельный период, то есть система макроскопическая, и ее можно характеризовать средними значениями микроскопических плотностей числа частиц системы.

2. Объект измерения – влажное твердое вещество объемом $V(t)$ и массой $m(t)$ в момент времени измерения $t \in [t_0, T]$, – период времени измерений, который находится в равновесном состоянии, наступившем в результате необратимых процессов, протекавших в процессе образования или производства твердого вещества. Это означает, что в веществе в момент времени t отсутствуют химические реакции и градиенты средних значений плотностей (концентраций), парциальных давлений жидкостей и газов, входящих в состав влажного твердого вещества, температуры вещества. То есть можно считать, что, $t \gg t_p$ где t_p – время релаксаций объекта измерений к равновесному состоянию.

3. Объект измерения представляет собой квазизамкнутую систему, находящуюся в тепловом и материальном контакте с окружающей средой атмосферного воздуха, градиенты средних значений параметров которой (температуры, давления, влажности) отсутствуют за период времени измерений T и период подготовки к измерениям τ . Материальный обмен осуществляется только за счет обмена молекулами воды в виде пара. Это означает, что в периоды времени T и τ масса сухой основы влажного твердого вещества считается постоянной неслучайной величиной, а масса воды может быть случайной величиной за счет наличия термодинамических флуктуаций, обусловленных материальным обменом с окружающей средой. Это в свою очередь предполагает малые значения флуктуаций величин параметров окружающей среды и массы воды в твердом веществе по сравнению с их средними значениями за периоды времени T и τ , но сравнимые по величине с ошибками измерений. При этом T и τ должны быть много больше времени корреляций – быстрых изменений величин, приводящих систему в состояние квазиравновесия.

4. Объект измерения – влажное твердое вещество, представляет собой пространственно квазиоднородную систему с характерным макроскопическим размером $L \gg r_c$, где r_c – радиус корреляций микроскопических плотностей числа частиц в системе. Это означает, что макроскопическую систему частиц, из которых состоит объект измерений, можно разбить на квазизамкнутые, в общем случае внутренне-пространственно неоднородные макроскопические подсистемы объемом V_γ с характерным размером $L_\gamma: r_c \ll L_\gamma < L$, где средние значения плотностей числа частиц вещества будут мало отличаться от средних значений плотностей числа частиц вещества объема V за период времени T_γ . Это означает, что по ограниченному числу измерений массовой доли влаги в каждой из таких подсистем $x(V_\gamma, T_\gamma)$ можно оценить значение массовой доли влаги в системе

в целом. Кроме того, возможна, технически осуществима и подконтрольна процедура отбора таких подсистем из системы объема V , когда малые относительные отклонения параметров пробоотбора могут приводить лишь к малым отклонениям величин $x(V_\gamma, T_\gamma)$.

5. Допускается, что каждую подсистему частиц вещества объемом V_γ под воздействием внешних факторов можно превратить в пространственно-однородную систему с массами $m_i = m$ и объемами $V_i = V_\beta \leq V_\gamma$ с характерным размером $L_\beta: r_c \ll L_\beta \leq L_\gamma < L$, значение плотностей частиц вещества в которой будут мало отличаться от значений в объеме V_γ .

Это означает возможность, техническую реализуемость и подконтрольность процедур подготовки однородной системы частиц вещества объемом V_β из объема вещества V_γ , за период времени T_β , когда малые относительные отклонения параметров пробоподготовки будут приводить к малым отклонениям значения массовой доли влаги в веществе $x(V_\beta, T_\beta)$, а сама пробоподготовка будет обеспечивать малость отклонений значения величины $x(V_\beta, T_\beta)$ от значения величины $x(V_\gamma, T_\gamma)$.

Далее возможно получить результаты измерения массовой доли воды $\hat{x}_i, i = 1, n < N$, для каждой из отобранных проб вещества, подвергшихся преобразованию при пробоотборе и пробоподготовке и в общем случае не полностью перекрывающих заданный объем вещества $V(t)$.

Из предположений и допущений 4–5 следует, что поведение массовой доли воды в разных объемах вещества, отобранных и подготовленных для оценки величины массовой доли воды заданного объема и массы, в том числе в разное время, обусловлено аналогичным поведением макроскопических величин плотности сухой основы, пористости и степени заполнения пор влажного сухого вещества.

Тогда массовую долю воды в пробах вещества после однократного перемешивания – $x_{mi}, i = 1, N$ – можно представить в линейном виде

$$x_{mi} = \sum_{j=1}^N \beta_{ij} x_j, \quad (10)$$

где β_{ij} – коэффициенты, которые при $i \neq j$ характеризуют долю вещества из i -пробы, переданную после перемешивания в j -объем вещества, – доля вещества, оставшаяся в объеме вещества в емкости после перемешивания; $i, j = 1, N$. Величины $x_{mi}, i = 1, N$, образуют конечное множество значений массовой доли воды в емкости после перемешивания в объемах V_i .

Значения коэффициентов β_{ij} в общем случае неизвестны, но если перемешивание происходит без потери воды в веществе, то выполняется

$$\bar{x}_{mN} = 1/N \sum_{i=1}^N x_{mi} = \bar{x}_N, \text{ и можно показать, что } \sum_{i=1}^N \beta_{ij} = \sum_{j=1}^N \beta_{ij} = 1; \quad 1/N \sum_{i,j=1}^N \beta_{ij} = 1. \text{ Отметим, что из (10) с учетом (6) и равенства } (1 - \beta_{ii}) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \beta_{ij} \text{ можно получить, что } \forall i = 1, N$$

$$x_{mi} = \beta_{ii} x_i + (1 - \beta_{ii}) \bar{x}_N + \gamma_{mi}(\delta_H), \quad (11)$$

где $\gamma_{mi}(\delta_H) \equiv \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta_{Hj} \beta_{ij}$ – случайные величины с математическим ожиданием $E(\gamma_{mi}(\delta_H)) = 0$.

Рассмотрим поведение уравнения (11) в двух крайних случаях. При идеальном перемешивании

$$\beta_{ii} = \beta_{ij} = \frac{1}{N} \forall i = 1, N \text{ будет выполняться } x_{mi} = \bar{x}_N.$$

При малых отклонениях – $\delta(\beta_{ij}), E(\delta(\beta_{ij})) = 0$, значений β_{ij} от значения $\beta_0 = 1/N$ из (11) с учетом (6) получим,

$$x_{mi} = \beta_0 x_i + (1 - \beta_0) \bar{x}_N + \gamma_{mi}(\delta_H, \beta_0), \quad (12)$$

где $\gamma_{mi}(\delta_H, \beta_0) \equiv \bar{x}_N \delta(\beta_{ii}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta_{Hj} \delta(\beta_{ij})$ – случайные величины с математическим ожиданием

$$E(\gamma_{mi}(\delta_H, \beta_0)) = 0; \quad E(x_{mi}) = \bar{x}_N. \text{ То есть } \bar{x}_{mn} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{mj}$$

можно считать оценкой $\bar{x}_N$, где число отобранных после однократного перемешивания проб $n = N$.

В другом крайнем случае эффект перемешивания отсутствует. Тогда $\beta_{ii} = \beta = 1, \beta_{ij} = 0$, при $i \neq j$ и $x_{mi} = x_i$. Если эффекты перемешивания малы, то $\beta_{ii} = 1 + \delta(\beta_{ii}), \beta_{ij} = \delta(\beta_{ij})$ при $i \neq j, E(\delta(\beta_{ij})) = 0$, то (11) можно представить в виде

$$x_{mi} = x_i + \gamma_{mi}(\delta_H, \beta), \quad (13)$$

где $\gamma_{mi}(\delta_H, \beta) \equiv \bar{x}_N \delta(\beta_{ii}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta_{Hj} \delta(\beta_{ij})$ – случайные величины с математическим ожиданием $E(\gamma_{mi}(\delta_H, \beta)) = 0$.

В этом случае расхождения в массовой доле воды в пробах могут увеличиваться. Это случай, когда перемешивание может увеличивать дисперсию от неоднородности проб σ_H^2 .

В рассматриваемом в данной работе случае пробы отбираются последовательно и перед каждым отбором происходит однократное перемешивание. Отбирается только одна проба из одного и того же места в емкости, массой $m_k = m$, где номер k обозначает месторасположение в емкости отбираемой пробы объемом V_k . Всего отбирают $L = N$ проб. Таким образом, получают последовательность $\{x(t_l)\}_{l=1, \overline{L}}$, где $x(t_l) \equiv x_k(t_l)$, $t_0 < t_1 < \dots < t_L$, представляющую из себя временной ряд. После измерения массовой доли воды в каждой пробе получают последовательность результатов измерений $\{\hat{x}(t_l)\}_{l=1, \overline{L}}$. Уравнение (10) в этом случае можно переписать в виде

$$x(t_l) = \sum_{j=1}^{N-l+1} \beta_{kj}(t_l) x_j(t_{l-1}), \quad (14)$$

где $x_j(t_{l-1})$ – конечное множество значений массовой доли воды в емкости после $(l-1)$ -го перемешивания в объемах V_j . Для номера k всегда выполняется условие $1 \leq k \leq N-l+1$. Условия нормировки в (14)

$$\sum_{i=1}^{N-l+1} \beta_{ij} = \sum_{j=1}^{N-l+1} \beta_{ij} = 1 \text{ и } 1/(N-l+1) \sum_{i,j=1}^{N-l+1} \beta_{ij}(t_l) = 1.$$

В дальнейшем будем считать, что процесс перемешивания и отбора проб вещества из емкости воспроизводится. Тогда выполняется $\forall l = \overline{1, L}$, $\beta_{ij}(t_l) = \beta_{ij} + \delta(\beta_{ij}(t_l))$ и $\forall k, 1 \leq k \leq N-l+1$, $\beta_{kk} = \beta + \delta(\beta_{kk}(t_l))$, $E(\delta(\beta_{ij}(t_l))) = 0$. С учетом того, что рассматриваемая процедура перемешивания вещества в емкости и отбора проб направлена на получение однородных проб, обработка результатов измерений массовой доли воды в которых будет обеспечивать достижение целей поставленных в начале настоящей работы, будем предполагать, что модель (6) – (7) в этом случае можно представить в виде

$$x(t_l) \equiv x_k(t_l) = \bar{x}_N + \delta_{Hk}(t_l), \quad (15)$$

$$\hat{x}(t_l) \equiv \hat{x}_k(t_l) = x_k(t_l) + \varepsilon_k(t_l). \quad (16)$$

Математические ожидания случайных величин $\delta_{Hk}(t_l)$ и $\varepsilon_k(t_l)$ считаются равными нулю.

Тогда из (14) с учетом (15), (16) в предположении о воспроизводимости процесса перемешивания и отбора проб и следуя рассуждениям при получении формулы (11) из (14) можно получить

$$\hat{x}(t_l) = \beta x(t_{l-1}) + (1 - \beta) \bar{x}_N + \gamma(t_l, \delta_H, \delta_\beta, \varepsilon), \quad (17)$$

где $\gamma(t_l, \delta_H, \delta_\beta, \varepsilon)$ – случайная величина, обусловленная неоднородностью вещества по массовой доле воды, случайными отклонениями процесса перемешивания и отбора проб вещества из емкости от установленных

экспериментатором условий, ошибками измерений, с математическим ожиданием $E(\gamma(t_l, \delta_H, \delta_\beta, \varepsilon)) = 0$.

В общем случае выражение (17) является моделью авторегрессии 1-го порядка со смещением. Поэтому для проверки статистической гипотезы о стационарности последовательности $\{\hat{x}(t_l)\}_{l=1, \overline{L}}$ можно использовать тест Дики-Фуллера [12] в общей версии в предположении, что $\forall l = \overline{1, L}$, $\Delta t_l = t_l - t_{l-1} = \Delta t$.

Если гипотеза о стационарности последовательности $\{\hat{x}(l)\}_{l=1, \overline{L}}$ подтверждается и тренд отсутствует, то определив длину корреляций между $\hat{x}(t_l)$, можно воспользоваться для оценки σ_H и σ_ε выражением (9).

В этом случае величина $\bar{x}_L = \frac{1}{L} \sum_{j=1}^L \hat{x}(t_j)$ является оценкой величины $\bar{x}_N$.

Если гипотеза о стационарности последовательности $\{\hat{x}(l)\}_{l=1, \overline{L}}$ не подтверждается, то качество пробоподготовки (перемешивания) и пробоотбора нельзя признать удовлетворительным. Однако даже в этом случае, если последовательность $\{\hat{x}(l)\}_{l=1, \overline{L}}$ можно описать **моделью случайного блуждания** [11], когда в формуле (17) значение $\beta = 1$, то при использовании выборочных значений вариограммы для временного ряда $\{\hat{x}(l)\}_{l=1, \overline{L}}$ можно оценить по отдельности σ_H и σ_ε . Этот случай соответствует рассмотренному ранее случаю, когда эффект уменьшения значения σ_H после перемешивания может отсутствовать. С другой стороны, в зависимости от задач экспериментатора оценки σ_H и σ_ε , получаемые в рамках модели (18), (19), могут оказаться полезными. Кроме того, полученные данные могут быть использованы для установления оптимального числа параллельных измерений.

Основное отличие модели случайного параметра от модели случайного блуждания состоит в том, что измеряемая величина (x_i) зависит от предыдущего результата, а дисперсия от неоднородности (D_H) рассчитывается с помощью структурной функции Колмогорова.

Изучение поведения основных статистических критериев проведено моделированием процесса измерений с помощью метода Монте Карло [13]: возможные процессы измерений (а), вид одного из возможных процессов и его общее среднее (б), стандартное отклонение и стандартное отклонение среднего (в), функции автокорреляции (г) для нормального распределения, модели случайного параметра и модели случайного блуждания – представлено на рис. 1. Рис. 1 показывает, что для нормального распределения результаты измерений случайны, стандартное отклонение от неоднородности отсутствует, стан-

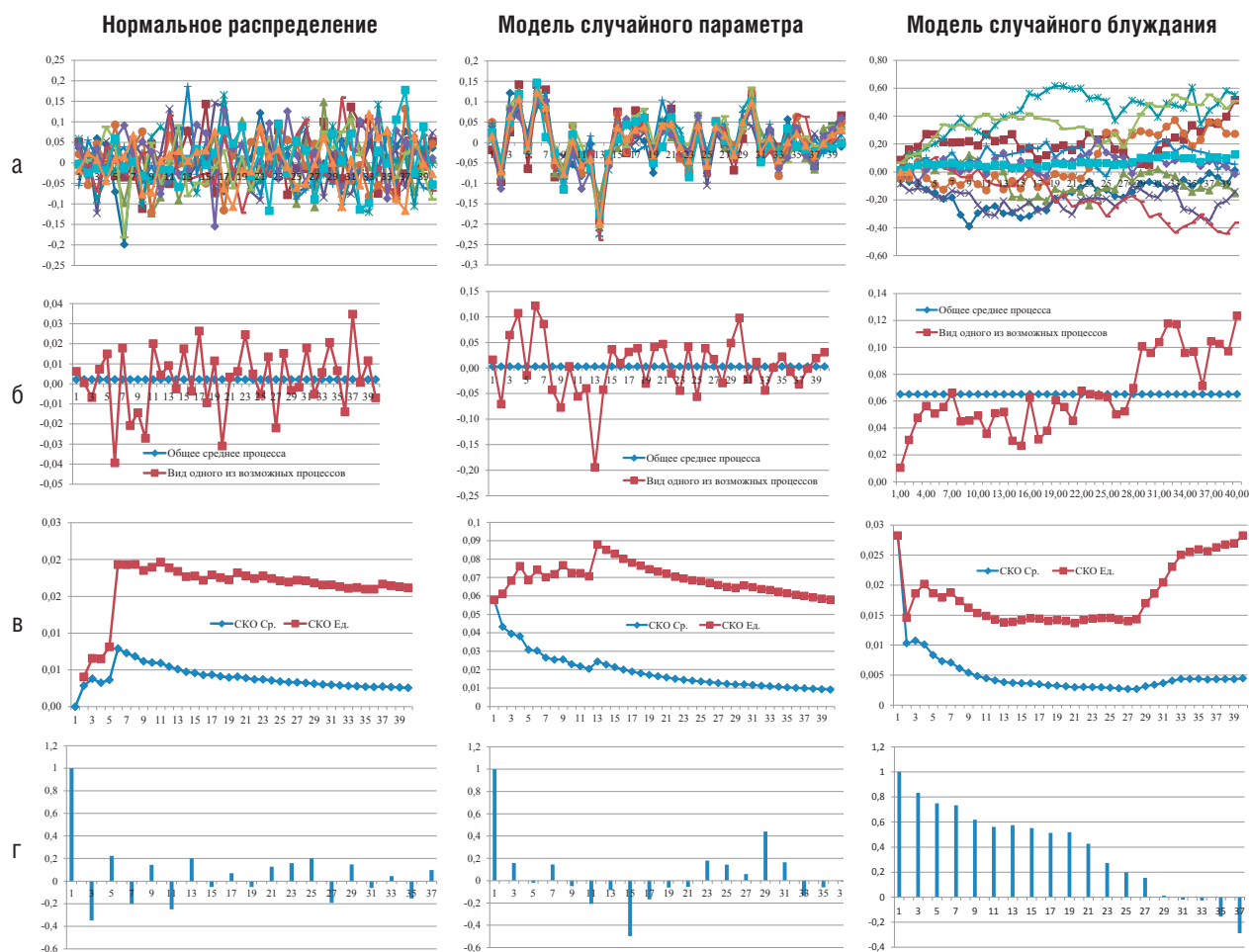


Рис. 1. Иллюстрация процесса обработки и интерпретации результатов измерений массовой доли воды, описываемых предложенными моделями

Fig. 1. Processing and interpretation of measurement results of the water mass fraction, described by the proposed models

дартное отклонение единичного результата измерений достаточно стабильно, стандартное отклонение среднего уменьшается с увеличением числа результатов измерений, тенденция для автокорреляционной функции отсутствует. Для модели случайного параметра характерно аналогичное поведение основных статистических критериев за исключением наличия влияющего фактора в виде дисперсии от неоднородности, в то время как для модели случайного блуждания отмечается увеличение стандартного отклонения единичного результата измерений, наличие тенденции для функции автокорреляции, т. е. зависимость результатов измерений.

По завершении теоретических и модельных исследований изучено поведение рассмотренных моделей на результатах реальных экспериментальных данных при измерении массовой доли воды.

Оборудование

В настоящей работе с целью опробования рассмотренных моделей на практике (случай СО массовой доли влаги в твердых веществах) для принятия предварительных решений о качестве пробоподготовки и оценке стандартного отклонения от неоднородности привлечен ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах [14] (далее – ГЭТ 173).

ГЭТ 173 состоит из двух измерительных блоков.

Эталонный комплекс, реализующий термогравиметрический метод определения массовой доли воды в составе:

– эталонная установка на основе воздушно-тепловой сушки для воспроизведения единицы массовой доли воды;

–эталонная установка на основе вакуумно-тепловой сушки для воспроизведения единицы массовой доли воды;
 –эталонная установка на основе сушки в токе инертного газа для воспроизведения единицы массовой доли воды.

Эталонный комплекс, реализующий физико-химические методы определения воды в составе:

–эталонная установка на основе кулонометрического титрования по методу Карла Фишера с печью для воспроизведения единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды;

–эталонная установка на основе волюмометрического титрования по методу Карла Фишера для воспроизведения единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды;

–эталонная установка на основе высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора для воспроизведения единицы массовой доли воды;

–эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, реализующая методы ТГА/ДСК MS.

Общий вид эталонных установок из состава ГЭТ 173 приведен на рис. 2.

Метрологические характеристики ГЭТ 173-2017 представлены в табл. 1.

Экспериментальная часть

В качестве экспериментальных данных использовались результаты измерений массовой доли воды для следующих проб: модельная проба, представляющая собой бьюкс с водой дистиллированной, молоко сухое, уголь и муку пшеничную.

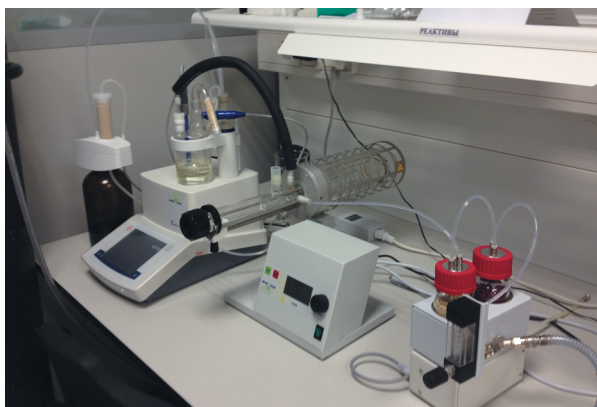
Для каждой из проб была получена серия результатов измерений массовой доли воды на эталонной установке на основе воздушно-тепловой сушки. Результаты



а



б



в



г

Рис. 2. Общий вид ГЭТ 173-2017

Fig. 2. GET 173–2017: how it generally looks

а – эталонный комплекс, реализующий термогравиметрический метод; б – эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием; в – эталонная установка на основе кулонометрического титрования по методу Карла Фишера с печью; г – эталонная установка на основе высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора.

Таблица 1. Метрологические характеристики ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах
Table 1. Metrological characteristics of the GET 173-2017 State primary standard of units of mass fraction, mass (molar) concentration of water in solid and liquid substances and materials

Наименование характеристики	Диапазон	U_{A_0}	U_{B_0}	S_0	θ_0
Массовая доля воды, %	0,001–0,1	3,0–0,6	2,0–0,6	3,0–0,6	4,0–1,2
	0,1–100,0	0,6–0,01	0,6–0,015	0,6–0,01	1,5–0,04
Массовая концентрация воды, кг/м ³	0,05–1,0	3,0–0,6	2,0–0,6	3,0–0,6	3,0–1,2
	1,0–900	0,6–0,01	0,6–0,2	0,6–0,01	1,5–0,5
Молярная концентрация воды, моль/дм ³	2,0·10 ⁻³ –0,05	3,0–0,6	2,0–0,6	3,0–0,6	3,2–1,2
	0,05–55,5	0,6–0,2	0,6–0,2	0,6–0,2	1,2–0,4
Обозначения, принятые в таблице: S_0 – относительное среднее квадратическое отклонение результата измерений, θ_0 – относительная неисключенная систематическая погрешность, U_{A_0} – относительная стандартная неопределенность типа A, U_{B_0} – относительная стандартная неопределенность типа B.					

измерений были получены последовательно единообразным способом: проба подвергалась перемешиванию, навеска отбиралась из центра материала пробы. Режимы сушки приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 и 4 представлены результаты обработки экспериментальных данных при определении массовой доли воды в пробах модельного вещества, молока сухого, угля и муки пшеничной (а – результаты измерений и их средние значения; б – поведение стандартного отклонения, стандартного отклонения среднего; в – вид автокорреляционной функции).

Предварительный анализ зависимостей на рисунке 3 и 4 показывает, что последовательности результатов анализа модельного вещества и молока сухого целого можно описать моделью случайного параметра, последовательности результатов анализа муки пшеничной и угля бурого – моделью случайного блуждания.

Дополнительно с целью проверки адекватности оценки стандартного отклонения от неоднородности и стандартного отклонения применяемого метода измерений для результатов измерений, которые могут быть описаны рассматриваемыми моделями, было проведено моделирование результатов измерений массовой доли воды по методу Монте Карло [13]. Задаваемые параметры при моделировании, а также полученные оценки СКО от неоднородности и СКО метода представлены в табл. 3.

Из полученных данных показано (рис. 1, 4), что в случае наличия эффектов, описываемых моделью случайного блуждания, значения текущего среднее квадратического отклонения результатов измерений возрастают с повышением числа экспериментов. По итогам применения для такого набора результатов измерений метода ANOVA получены завышенные оценки характеристик СКО (табл. 3), что может привести к ошибкам характеристики (например, неверная оценка общего среднего, неверная оценка неоднородности).

Таблица 2. Режимы сушки проб на эталонной установке на основе воздушно-тепловой сушки из состава ГЭТ 173-2017

Table 2. Sample drying modes of the certified air-heat drying instrument included in the GET 173-2017

Наименование пробы	Температура сушки, °C	Масса навески, г	Время сушки
Модельное вещество	105	5	30 минут, досушка 30 минут
Молоко сухое	125	5	25 минут
Угли бурые	105	2	30 минут
Мука пшеничная	105	5	30 минут, досушка 30 минут

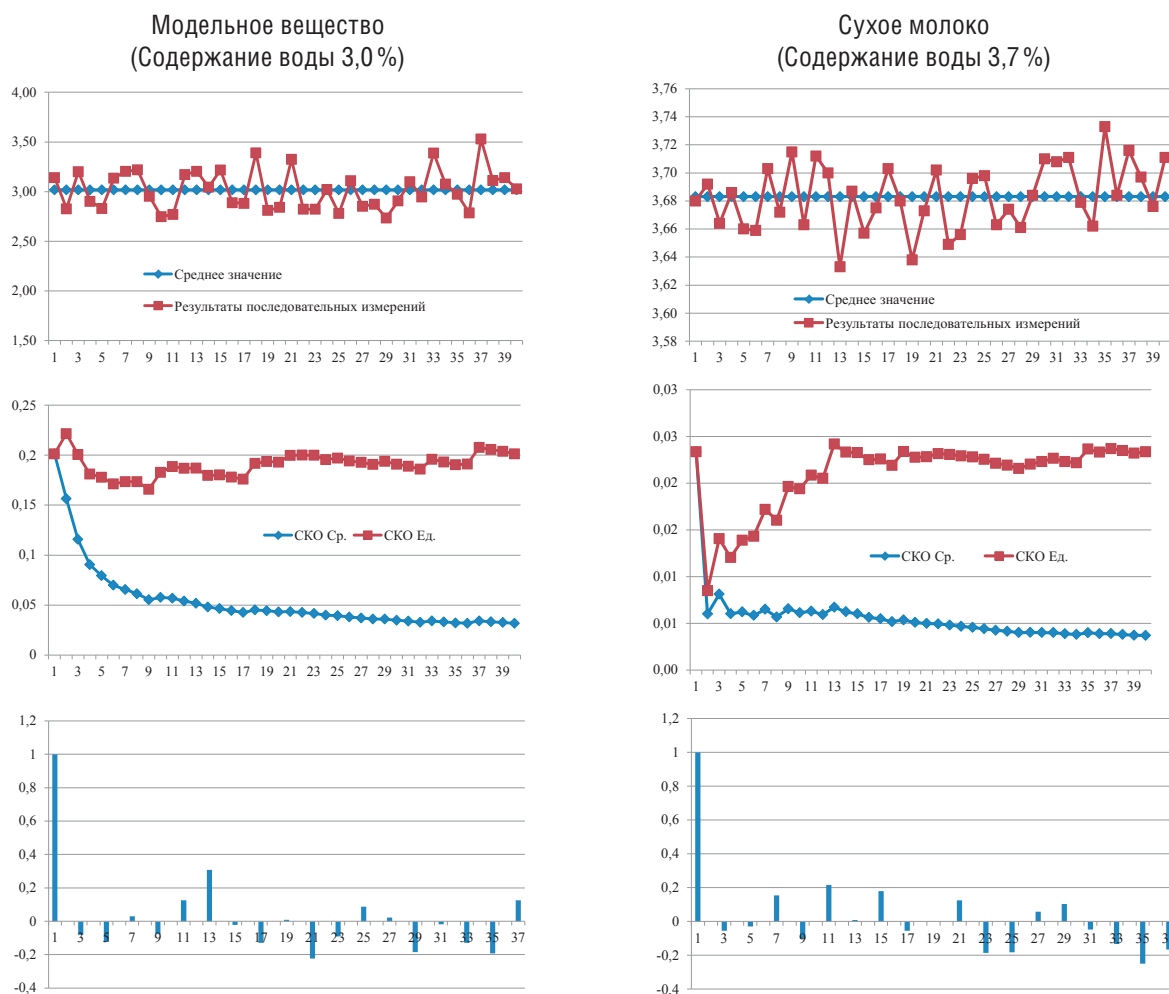


Рис. 3. Результаты обработки и интерпретации результатов измерений массовой доли воды на основе реальных экспериментальных данных для модельного вещества и молока сухого

Fig. 3. Processing and interpretation of the measurement data on the water mass fraction based on experimental data for model substance and milk powder

Таблица 3. Сводные данные по установлению характеристик прецизионности смоделированных результатов измерений предложенными методами и по методу ANOVA

Table 3. Summary data on the determination of the precision characteristics of modelled measurement results by the proposed methods and by the ANOVA method

Наборы данных	Результаты расчет с помощью ANOVA		Результаты расчета с помощью функции Колмогорова		Параметры, задаваемые для моделирования методом Монте-Карло	
	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод}	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод}	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод}
Набор данных, отвечающий модели случайного параметра	0,045	0,026	0,031	0,020	0,050	0,025
Набор данных, отвечающий модели случайного блуждания	0,090	0,057	0,050	0,021	0,050	0,025

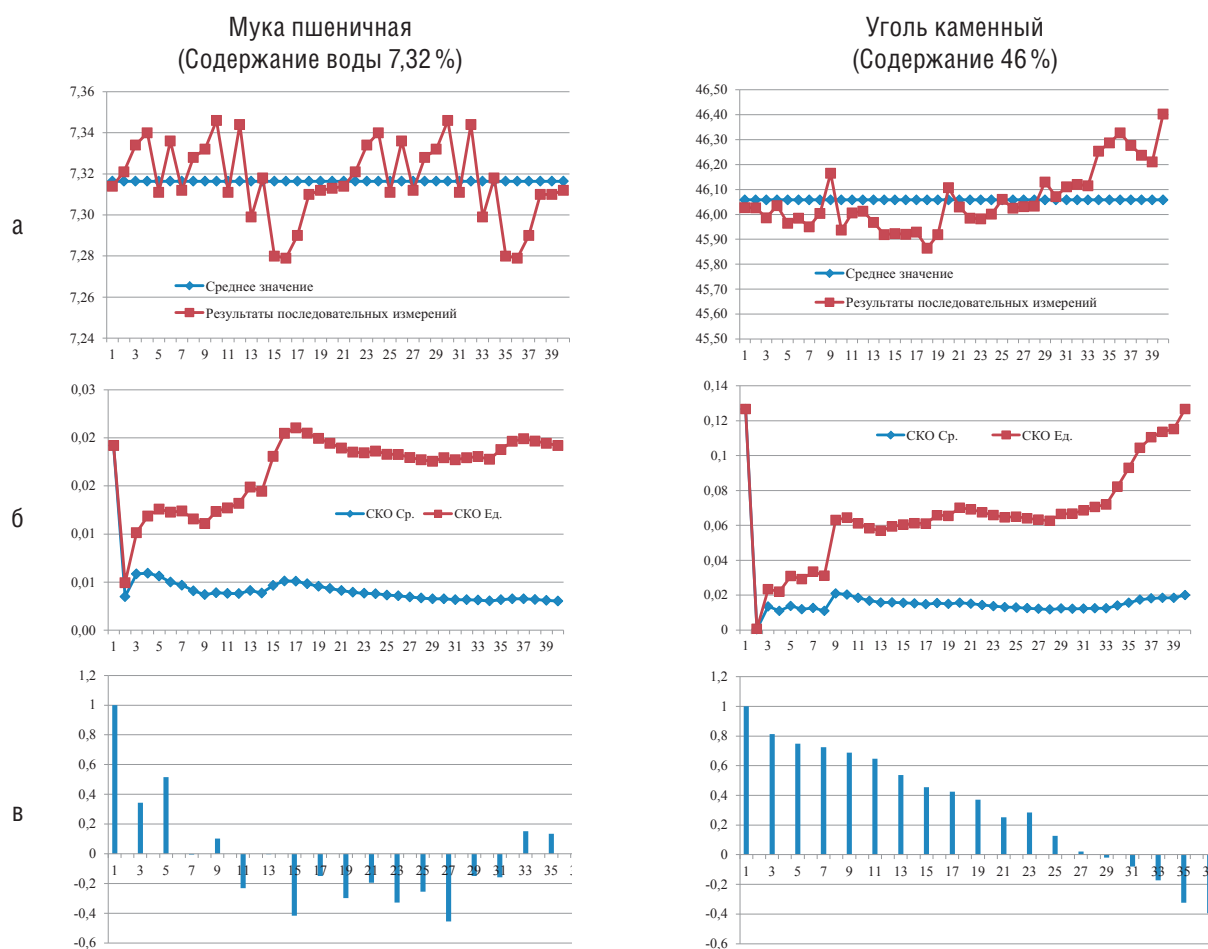


Рис. 4. Результаты обработки и интерпретации результатов измерений массовой доли воды на основе реальных экспериментальных данных для муки пшеничной и угля каменного

Fig. 4. Processing and interpretation of the measurement data on the water mass fraction based on experimental data for wheat flour and coal

В табл. 3 и 4 представлены результаты СКО, характеризующего неоднородность (СКО неоднор.), и СКО, обусловленного применяемой методикой измерений (СКО метод.).

Затем была подтверждена возможность использования предложенного подхода при обработке и интерпретации экспериментальных данных. Использованы

данные по измерению массовой доли воды в материалах-кандидатах в стандартные образцы: мука пшеничная и уголь. На этапе оценки неоднородности материала и установления аттестованного значения выполнены пять серий по восемь последовательных измерений термогравиметрическим методом. В таблице 4 представлены результаты СКО, характеризующего

Таблица 4. Сводные данные по установлению характеристик прецизионности экспериментальных данных предложенным методом и методом ANOVA

Table 4. Summary data on the determination of the precision characteristics of the experimental data by the proposed method and the ANOVA method

Материал (вещество) – кандидат в СО	ANOVA		Модель случайного блуждания	
	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод.}	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод.}
Мука пшеничная	0,012	0,015	0,011	0,013
Уголь каменный	0,110	0,060	0,050	0,050

неоднородность, и СКО, обусловленного применяемой методикой измерений.

Из полученных данных (табл. 4) показано, что результаты измерений массовой доли воды в углях непригодны для характеристики, поскольку выявлены эффекты корреляции единичных результатов, обусловленные, возможно, недоработкой процедур отбора навески для анализа из подготовленного общего объема, что, в свою очередь, приводит к накоплению ошибки и росту СКО от неоднородности в том числе.

Результаты, полученные на муке пшеничной, могут быть обработаны как по методу случайного блуждания, так и однофакторным дисперсионным анализом ANOVA, что позволяет сделать вывод об отсутствии нарушений в пробоподготовке и отборе навесок и отсутствии некорректной оценки СКО от неоднородности.

Заключение

1. Рассмотрены модели случайного параметра и случайного блуждания для оценки среднего квадратического отклонения от неоднородности при оценивании метрологических характеристик стандартных образцов и для контроля качества пробоподготовки.

Изучено поведение общего среднего, стандартного отклонения, стандартного отклонения среднего и функции автокорреляции на теоретических (смоделированных данных) для модели случайного параметра и случайного блуждания. Полученные зависимости подтверждены результатами экспериментальных данных при определении массовой доли воды в твердых влажных веществах. Показана необходимость дополнительного обоснования метода ANOVA для оценки стандартного отклонения от неоднородности в случае наличия эффектов, описываемых моделью случайного блуждания, которые зачастую проявляются при выполнении измерений с помощью методов, разрушающих

структуру вещества, и в случае, когда возможно получение только единичных (однократных) измерений характеристик состава вещества.

2. Предложенный подход может быть использован при интерпретации результатов измерений путем проведения на начальном этапе оценки поведения текущей дисперсии и автокорреляционной функции ряда полученных результатов измерений. При возникновении подозрений о несоответствии данных модели случайного параметра необходима проверка гипотезы о стационарности ряда результатов измерений на основе применения теста Дики-Фуллера.

Предложенный подход может быть использован при разработке статистических критериев проверки качества пробоподготовки материала СО, а также алгоритмов обработки измерительной информации и принятия решений в задаче характеристики СО гетерогенных материалов..

Вклад соавторов

Медведевских С. В.: определение замысла и методологии статьи, анализ данных. Сбор литературных данных, курирование данных. Сбор литературных данных на иностранных языках и их анализ.

Медведевских М. Ю.: концепция и инициация исследования. Критический анализ и доработка текста. Сбор литературных данных на иностранных языках и их анализ.

Крашенинина М. П.: подготовка первоначального варианта текста статьи, компьютерная работа с текстом, написание текста. Получение экспериментальных данных.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Конфликт интересов: автор статьи является членом редакционной коллегии.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO Guide 35–2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability
2. Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П. Особенности обработки результатов единичных измерений при характеристике стандартных образцов // Сборник докладов международной научно-технической конференции Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений. Санкт-Петербург. 2018. С. 94–97.

REFERENCES

1. ISO Guide 35–2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability
2. Medvedevskikh S. V., Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P. Features of processing the results of single measurements when characterizing standard samples. In the collection of reports of the international scientific and technical conference. International Seminar Mathematics, statistics and computation to support measurement quality, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, 29–31 May 2018. (In Russ.).

3. Медведевских С. В., Крашенинина М. П., Медведевских М. Ю. Оценка качества подготовки материалов стандартных образцов твердых влажных вещества // Сборник докладов III международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург. 2018. С. 132–134.
4. Медведевских М. Ю., Сергеева А. С., Крашенинина М. П. Стандартные образцы в области влагометрии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 6. Т. 81. С. 66–71.
5. Медведевских М. Ю., Казеннова Н. К., Крашенинина М. П. Аттестация методик измерений и оценка применимости стандартных образцов массовой доли влаги для контроля качества пищевых продуктов в процессе их производства, переработки и хранения // Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 40–45.
6. Крашенинина М. П., Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Неудачина Л. К., Собина Е. П. Оценка метрологических характеристик стандартного образца состава молока сухого с использованием первичного и вторичного государственных эталонов // Измерительная техника. 2013. № 9. С. 67–71.
7. Сиренек В. А. Связь релаксационных уравнения массопереноса с моделями «случайного блуждания» и способы решения диффузионных задач на их основе // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2014. № 23. Т. 49. С. 93–96.
8. Тяникова Н. Д., Тимонин В. И. Метод вычисления точных распределений статистик типа Колмогорова-Смирнова в случае нарушений однородности и независимости анализируемых выборок // Наука и образование им. Баумана. 2014. № 11. С. 227–237.
9. Van der Veen A. M. H., Linsinger T., Pauwels J. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. Homogeneity study // Accreditation and quality assurance. 2001. Т. 6. № 1. С. 26–30.
10. ISO 116448–1:2003(E) Statistical aspects of sampling from bulk materials – Part 1: General principles.
11. Миллер Б. М., Панков А. Р. Теория случайных процессов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 320 с.
12. Dickey D. A., Fuller W. A. Distribution of the Estimators for Autoregressive Time Series with a Unit Root // Journal of the American Statistical. 1979. № 74. pp. 427–431.
13. ГОСТ Р 54500.3.1–2011 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло. М.: Стандартинформ, 2013.
14. Эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в составе государственного первичного эталона ГЭТ 173/ М. Ю. Медведевских и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 6. С. 63–69.
3. Medvedevskikh S. V., Krasheninina M. P., Medvedevskikh M. Yu. Estimation of material preparation quality of certified reference materials of solid wet substances. Conference abstracts III international scientific conference «Reference Materials in Measurement and Technology». UNIM, Ekaterinburg, 11–14 September 2018. (In Russ.).
4. Medvedevskikh M. Yu., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P. Certified reference materials in moisture measurements (Review). Industrial laboratory. 2015;81(6):66–71. (In Russ.).
5. Medvedevskikh M. Yu., Kazennova N. K., Krasheninina M. P. Certification of measurement techniques and assessment of the applicability of standard samples of the mass fraction of moisture for the control of the quality of food products during their production, processing and storage. Reference materials. 2013;4:40–45. (In Russ.).
6. Krasheninina M. P., Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V., Neudachina L. K., Sobina E. P. Evaluation of the metrological characteristics of the certified reference material of the dry milk composition using the primary and secondary state standards. Measuring technique. 2013;9:67–71. (In Russ.).
7. Sirenek V. A. Link relaxation equations mass transfer models «Random walks» and ways of solving diffusion of tasks on their basis. Bulletin of St PbSIT(TU). 2014;49(23):93–96. (In Russ.).
8. Tiannikova N. D., Timonin V. I. The method of calculating the exact distributions of the Kolmogorov-Smirnov statistics in case of violation of homogeneity and independence of the analyzed samples. Science and Education of Bauman MSTU. 2014;11:227–237. (In Russ.).
9. Van der Veen A. M. H., Linsinger T., Pauwels J. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. Homogeneity study. Accreditation and quality assurance. 2001;6(1):26–30.
10. ISO 116448–1:2003(E) Statistical aspects of sampling from bulk materials – Part 1: General principles.
11. Mille B. M., Pankov A. R. The theory of random processes. Moscow, FIZMATLIT, 2002, 320 p. (In Russ.).
12. Dickey D. A., Fuller W. A. Distribution of the estimators for autoregressive time series with a unit root. Journal of the American Statistical. 1979;74:427–431.
13. GOST R54500.3.1–2011 Uncertainty of measurement. Part 3. Guidance on the expression of measurement uncertainty. Appendix 1. Transformation of Distributions Using the Monte Carlo Method. Standartinform, Moscow, 2013. (In Russ.).
14. Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S., Shokhina O. S. A reference installation based on thermo-gravimetric analysis with mass-spectrometric detection as a part of the state primary standard GET. Industrial laboratory 2018;84(6):63–69. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-6-63-68>. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Медведевских Сергей Викторович – канд. техн. наук, директор ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

e-mail: uniim@uniim.ru

ORCID iD: 0000-0003-3084-1612

Медведевских Мария Юрьевна – канд. техн. наук, зав. лабораторией метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

e-mail: lab241@uniim.ru

Researcher ID: G-6171–2017

Крашенинина Мария Павловна – канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов, ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4

e-mail: krasheninina_m@uniim.ru:

Researcher ID: B-8302–2019

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergei V. Medvedevskikh – Ph. D. (Engineering), Director of Ural Research Institute for Metrology (UNIIM).

4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation

e-mail: uniim@uniim.ru

ORCID iD: 0000-0003-3084-1612

Maria Yu. Medvedevskikh – Ph. D. (Engineering), Head of Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation

e-mail: lab241@uniim.ru

Researcher ID: G-6171–2017

Maria P. Krasheninina – Ph. D. (Engineering), Deputy Head of the Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation

e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

Researcher ID: B-8302–2019

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

© А. Ю. Шимолин, А. В. Собина

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

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

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

Ссылка при цитировании:

Шимолин А. Ю., Собина А. В. Разработка стандартного образца состава 0,1 М раствора бихромата калия ГСО 10992–2017 // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 2. С. 39–50. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-39-50>.

For citation:

Shimolin A. Yu., Sobina A. V. Development of a reference material for the composition of 0.1 m potassium dichromate solution. Certified reference material GSO 10992–2017. Reference materials. 2019; 15 (2): 39–50. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-39-50> (In Russ.).

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

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

© Alexander Yu. Shimolin, Alena V. Sobina

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

e-mail: alex-shimolin@uniim.ru

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

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

Accepted for publication – 1 June, 2019.

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

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

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

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

Используемые в статье сокращения

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

Abbreviations used in the article

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

Введение

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

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

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

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

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

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

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

Методология измерений

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

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

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

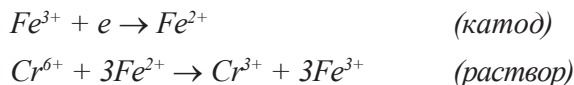
³ Calibration and Measurement Capabilities. Amount of substance, High purity chemicals, Russian Federation. Available at: https://kcdb.bipm.org/appendixC/QM/RU/QM_RU_1.pdf

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

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

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

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



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

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

где m – масса определяемого вещества, г;

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

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

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

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

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

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

где ρ – плотность исследуемого раствора, г/см³;

U – напряжение генераторного электрического тока, В;

R – стандартное измерительное сопротивление, Ом;

t – время генерирования, с.

Применяемое оборудование и реактивы

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

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

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

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

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

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

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

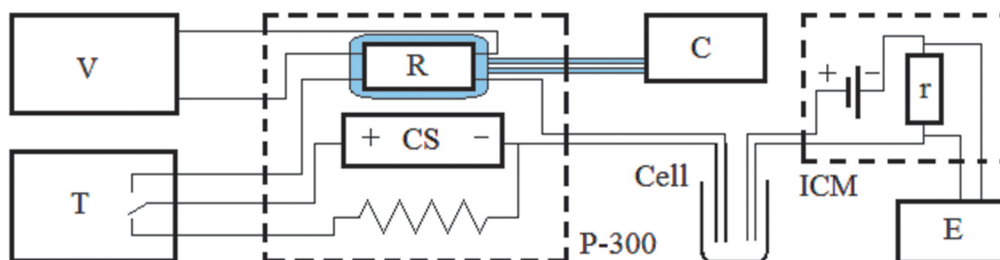
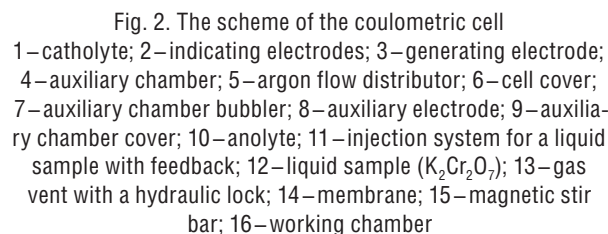


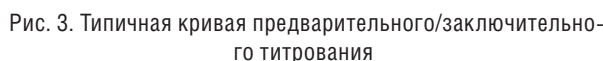
Рис. 1. Схема установки, реализующей метод кулонометрического титрования ГЭТ 176

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



В рабочую камеру заливали 100 см³ католита. Плотнo закрывали крышку, помещали в ячейку вспомо-

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



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

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

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

Обработка результатов измерений

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

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

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

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

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

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

Стандартную неопределенность типа В оценивали как композицию стандартных неопределенностей

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

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

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

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

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

Оценка нестабильности материала СО

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

Таблица 1. Результаты измерений молярной концентрации бихромата калия

Table 1. Potassium dichromate molar concentration measurement results

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

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

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

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

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

После выполнения всех измерений оценили стандартное отклонение повторяемости S_r

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Определили стандартное отклонение коэффициента a , s_a , по формуле

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

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

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

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

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

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

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

Бюджет неопределенности

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

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

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

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

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

Продолжение табл. 3
Table 3 continuation

Аттестованное значение, $A, C_{\text{мол}}$	0,100509	моль/дм³
Относительная стандартная неопределенность типа A, $u_{A0}, \%$	0,0085	
Относительная стандартная неопределенность типа B, $u_{B0}, \%$	0,0056	
Относительная стандартная неопределенность от характеристики, $u_{\text{char}}, \%$	0,0102	
Относительная стандартная неопределенность от нестабильности материала СО, $u_{\text{stab}}, \%$	0,0044	
Относительная стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности материала СО, $u_{s,\text{stab}}, \%$	0,0044	
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c, \%$	0,0119	
Относительная расширенная неопределенность, $U (k=2), \%$	0,024	
U_1 – значение напряжения при предварительном титровании, В; U_2 – значение напряжения при основном титровании, В; U_3 – значение напряжения при заключительном титровании, В; t'_1 – общее время предварительного титрования, с; t_1 – время, соответствующее точке конца предварительного титрования, с; t_2 – время основного титрования, с; t_3 – время, соответствующее точке конца заключительного титрования, с.		

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

Метрологические характеристики СО приведены в табл. 4.

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

Заключение

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

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

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

Таблица 4. Метрологические характеристики СО состава раствора бихромата калия

Table 4. Metrological characteristics of the CRM for the composition of potassium dichromate solution

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

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

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

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

Вклад соавторов

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

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

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.



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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

REFERENCES

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

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

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

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

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

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

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

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

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

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

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

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

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

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

■ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ / MODERN METHODS OF ANALYZING SUBSTANCES AND MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-51-61

УДК 54.062;546.49-121

О РАЗРАБОТКЕ РЕФЕРЕНТНОЙ МЕТОДИКИ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ РТУТИ В ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

© И. Б. Максакова, В. В. Смирнов, А. И. Крылов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru, ORCID 0000-0002-9461-3419

Поступила в редакцию 15 января 2019 г., после доработки – 11 февраля 2019 г.

Принята к публикации – 14 февраля 2019 г.

Для аттестации газовых смесей в диапазоне низких (10^{-3} - 10^{-8} г/м³) концентраций ртути нами разработан и апробирован обеспеченный прослеживаемостью способ измерений массовой концентрации ртути в газовых средах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП/МС). В основу предлагаемого способа положена схема, предусматривающая градуировку масс-спектрометра по насыщенным парам (физическая константа) чистой металлической ртути, дозируемым напрямую в поток газа-носителя – аргона для плазмы. Несомненным преимуществом данного способа является его применимость к различным газам и газовым смесям, что позволяет имитировать любую матричную среду, влияющую на результаты измерений содержания ртути при анализе другими методами. На этой основе разработана и аттестована «Методика измерений массовой концентрации ртути в бинарных газовых смесях методом ИСП/МС». Диапазон измерений массовой концентрации ртути от 0,03 до 1000 мкг/м³, относительная расширенная неопределенность измерений U – 4 %.

Ключевые слова: ртуть, атомно-абсорбционная спектрометрия, методика измерений, масс-спектрометрия с ИСП, генератор паров ртути, прослеживаемость

Ссылка при цитировании:

Максакова И. Б., Смирнов В. В., Крылов А. И. О разработке референтной методики для обеспечения прослеживаемости измерений ртути в газовых средах // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 2. С. 51–61. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-51-61>.

For citation:

Maksakova I. B., Smirnov V. V., Krylov A. I. To reference method development for traceability of measurements of the mercury content in gaseous media. Reference materials. 2019; 15 (2): 51–61. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-51-61> (In Russ.).

ON REFERENCE METHOD DEVELOPMENT FOR TRACEABILITY OF MEASUREMENTS OF THE MERCURY CONTENT IN GASEOUS MEDIA

Irina B. Maksakova, Vadim V. Smirnov, Anatoliy I. Krylov

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russia
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru, ORCID 0000-0002-9461-3419

Received – 15 January, 2019. Revised – 11 February, 2019.

Accepted for publication – 14 February, 2019.

To certify gas mixtures in the range of low (10^{-3} - 10^{-8} g/m³) mercury concentrations, we have proposed and tested a traceable method for measuring the mass concentration of mercury in gaseous media by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). The proposed method is based on a scheme that provides for the mass spectrometer calibration for saturated vapors (physical constant) of pure metallic mercury, dosed directly into the carrier gas stream – argon. The undoubted advantage of this method is its applicability to various gases and gas mixtures, which allows you to simulate any matrix medium that affects the measurement results of mercury content when analyzed by other methods. On this basis, «Methods of measuring the mass concentration of mercury in binary gas mixtures by ICP/MS» were developed and certified. The measurement range of mercury mass concentration is from 0,03 to 1000 µg/m³, the relative expanded uncertainty of measurements U – 4 %.

Keywords: mercury, atomic absorption spectrometry, measurement procedure, ICP-mass-spectrometry, vapor mercury generator, traceability

Введение

Ртуть из-за ее токсикологических свойств относится к категории важнейших опасных загрязнителей окружающей среды, а из-за ее коррозионной активности – к категории критичных компонентов многих технологических циклов, что обуславливает особое внимание к выполнению измерений содержания как самой ртути, так и ее производных в самых разнообразных объектах [1]. К настоящему времени создан целый ряд средств измерений – как стационарных универсальных (более 50 наименований [2]), так и специализированных переносных (см., например, анализатор ртути РА-915М [2]), способных выполнять измерения с необходимой чувствительностью и селективностью. Разработаны многочисленные методики измерений массовой концентрации (или доли) ртути в различных средах [3]. Таким образом, значительную часть химико-аналитических проблем определения ртути в различных объектах можно было бы считать к настоящему времени решенными.

Что же касается метрологического обеспечения измерений содержания ртути, то здесь ситуация не столь однозначная. Так, для поверки (или калибровки) средств измерений и построения градуировочных ха-

рактеристик при проведении измерений обычно используются растворы солей ртути. Существует достаточно широкий спектр соответствующих стандартных образцов, например, 6 типов стандартных образцов утвержденных типов, выпускаемых в России, SRM 3133 производства NIST, 108623 Mercury ICP standard производства Merck [6]. Стоит отметить также стандартные образцы «матричного» типа, выпускаемые как в России [4], так и в других странах, например, SRM 2682с – Subbituminous Coal (Nominal Mass Fraction 0.1 mg/kg Mercury) [5]), которые применяют для валидации методик. Все указанные стандартные образцы обеспечены надлежащей прослеживаемостью. Таким образом, выполняемые с их использованием измерения следует относить к категории международно признаваемых.

Однако если говорить о газовых средах, обеспечение прослеживаемости измерений напрямую к чистому веществу (как в случае со стандартными газовыми компонентами) становится затруднительным или невозможным. В первую очередь это обусловлено чрезвычайно низкими нормативами содержания ртути в газовых средах, требующими создания соответствующих аттестованных газовых смесей, что в свою очередь, сопряжено со значительными методическими и техническими проблемами. До настоящего времени тради-

ционно для контроля газовых сред (воздух, природный газ и т. д.) использовали косвенный метод калибровки и градуировки анализаторов ртути с помощью водного раствора ионов ртути и так называемого метода «холодного пара» [7].

Таким образом, для повышения достоверности аттестации парогазовых смесей, получаемых из генераторов или источников микропотока, целесообразны разработка альтернативных методических подходов, изучение их метрологических характеристик и отработка на этой основе методики или референтной методики измерений содержания ртути в газовых средах. В свою очередь реализация такой схемы гарантировала бы также и достижение прямой прослеживаемости выполняемых измерений содержания ртути в газовых средах непосредственно к чистому веществу – ртути или к физической константе.

Материалы и методы

Реактивы:

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная; ГОСТ Р 52501 (ISO 3696:1987) Вода для лабораторного анализа (деионизированная); ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты; ГОСТ 4204–77 (СТ СЭВ 3856–82) Реактивы. Кислота серная; ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый; ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись; Ртуть металлическая (марка Р1, чистота 99,999 %) по ГОСТ 4658–73 Ртуть; ГОСТ 4159–79 Реактивы. Йод; Аммония йодид, ч. по ГОСТ 3764–64 Аммоний йодистый; н-Пентан ТУ 6П-37; Аргон газообразный высокой чистоты по ГОСТ 10157–2016 Аргон газообразный и жидкий; Гелий газообразный, высокой чистоты ТУ 0271-001-45905715; Метан с содержанием основного компонента не менее 99,9 % ТУ 51–841; Азот газообразный по ГОСТ 9293–74 (ISO 2435–73) Азот газообразный и жидкий; Воздух по ГОСТ 17433–80 (СТ СЭВ 1704–79) Промышленная чистота. Сжатый воздух. Классы загрязненности; Силикагель 60 (0,2–0,5 мм) фирмы Merck № 101908; Стекловолокно или стеклянная вата фирмы Supelco № 104086; Уголь активированный древесный по ГОСТ 6217–74 Уголь активный древесный дробленый; Уголь активированный Norit RBHG TB 71/03–03, ГСО 7440–98 Стандартный образец состава раствора ионов ртути (номинальное значение массовой концентрации 1 г/дм³, погрешность $\pm 1\%$).

Материалы и вспомогательное оборудование:

Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см³ ГОСТ 29227, ГОСТ 29169,

ГОСТ 1770; Мерный цилиндр вместимостью 100 см³ ГОСТ 1770; Дозаторы пипеточные одноканальные ДПОП 1 мкл – 10 мл ТУ 9443-007-33189998; Шприцы для газовой хроматографии вместимостью (1–100) мм³ фирмы Hamilton, модель Microliter 701; Стеклянные шприцы, объем (1–100) см³, производитель FORTUNA OPTIMA; Весы лабораторные ГОСТ Р 53228; Термостат водяной ВИС-Т-01 ТУ 4215–0 11–44229117; Генератор термодиффузионный ТДГ-01; Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498–90 с ценой деления 0,1 и пределами абсолютной погрешности $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Основное оборудование и режимы измерений:

Анализатор ртути РА 915М с приставкой РП-91НГ. Режимы работы анализатора: кювета – многоходовая; расход воздуха – 4,0 дм³/мин; объем восстановительного раствора – 4,0 см³; объем раствора подготовленной пробы – 5,0 см³.

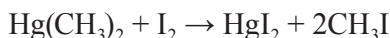
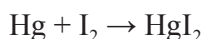
Масс-спектрометр с ионизацией в индуктивно связанной плазме «Agilent 8800» (далее ИСП/МС). Режимы работы масс-спектрометра: режим сканирования – одиночный квадруполь; мощность РЧ – 1550 Вт; Расстояние до конуса – 8,0 мм; газ носитель – 0,80 дм³/мин, температура распылительной камеры – 2 $^{\circ}\text{C}$, газ разбавитель – 0,28 дм³/мин; Регистрируемые массы – 199, 200, 201, 202.

Результаты и их обсуждение:

На первом этапе работы были исследованы метрологические характеристики и рассмотрена возможность их улучшения для наиболее широко применяемого метода измерения ртути атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) «холодного пара» [8, 9]. Общая схема анализа включает улавливание соединений ртути в подходящий поглотитель, последующее их восстановление до элементарной ртути и ее определение методом ААС. В аттестованных методиках измерений, реализующих метод «холодного пара», включенных в Федеральный информационный фонд [3] (например, ФР.1.31.2017.27295, ФР.1.31.2016.23824, ФР.1.31.2016.22703, ФР.1.31.2013.14986 и др.), а также в существующих нормативных документах, например, ISO 6978 [9], ГОСТ 28726 [10] и др., описаны различные варианты улавливания и деструкции связанных органических и неорганических форм ртути с переводом их в аналитически определяемые формы. Так, например, известно, что в качестве восстановителей растворенной ртути в методе «холодного пара» кроме широко используемых хлорида олова SnCl₂ и боргидрида натрия NaBH₄ [11] применяются также сульфат

олова SnSO_4 [12], станнит натрия [13], аскорбиновая кислота [14], хлорид германия GeCl_2 , хром (II), гидразинборан, гидрохинон, сернокислый гидроксилламин, диметиламиноборан, диоксималеиновая кислота, глицерин, муравьиная кислота [15, 16], а также комбинированные восстановители на основе вышеупомянутых реагентов [15].

В результате проведенного анализа перечисленных литературных данных для улавливания ртути из газовой среды в наших экспериментах был выбран способ, основанный на реакции взаимодействия йода, нанесенного на сорбент, со свободной (атомарной) и связанной (в виде органического комплекса) ртутью, согласно приведенным ниже реакциям:



Последующие стадии процедуры включали перевод отобранной пробы в раствор и определение ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара». Процедуры отбора и подготовки проб к измерениям выполнены в соответствии с [9]. Метод «холодного пара» предполагает восстановление катионов ртути в подготовленной пробе до атомарного состояния с последующим измерением интегрального значения

оптической плотности (площади пика абсорбции) паров ртути в кювете атомно-абсорбционного спектрометра, имеющего систему коррекции неселективного ослабления излучения. Проведенные нами ранее исследования [17] показали, что раствор SnCl_2 в щелочной среде, применяемый в настоящей работе, более полно восстанавливает ртуть по сравнению с растворами NaBH_4 в щелочной среде и SnCl_2 в кислой среде.

Таким образом, при выбранном алгоритме проведения измерений общая схема выполнения анализа будет выглядеть так, как представлено на рис. 1. Следующими шагами стали формирование перечня основных источников неопределенности, экспериментальная оценка вклада каждого из них и расчет бюджета неопределенности измерений в целом. На основе представленной схемы (рис. 1) была составлена диаграмма причинно-следственных взаимосвязей для формирования бюджета неопределенностей к предлагаемой методике измерений, которая приведена на рис. 2.

При анализе полученной диаграммы в качестве основных факторов, оказывающих влияние на результаты измерений массовой концентрации ртути в газовой смеси, выделены следующие:

- измерение объема отобранной пробы;
- чистота используемых реактивов и материалов;



Рис. 1. Схема методики измерений массовой концентрации ртути в газовых смесях методом ААС «холодного пара»

Fig. 1. Method scheme for measuring mercury mass concentration in gas mixtures using «cold vapor» AAS

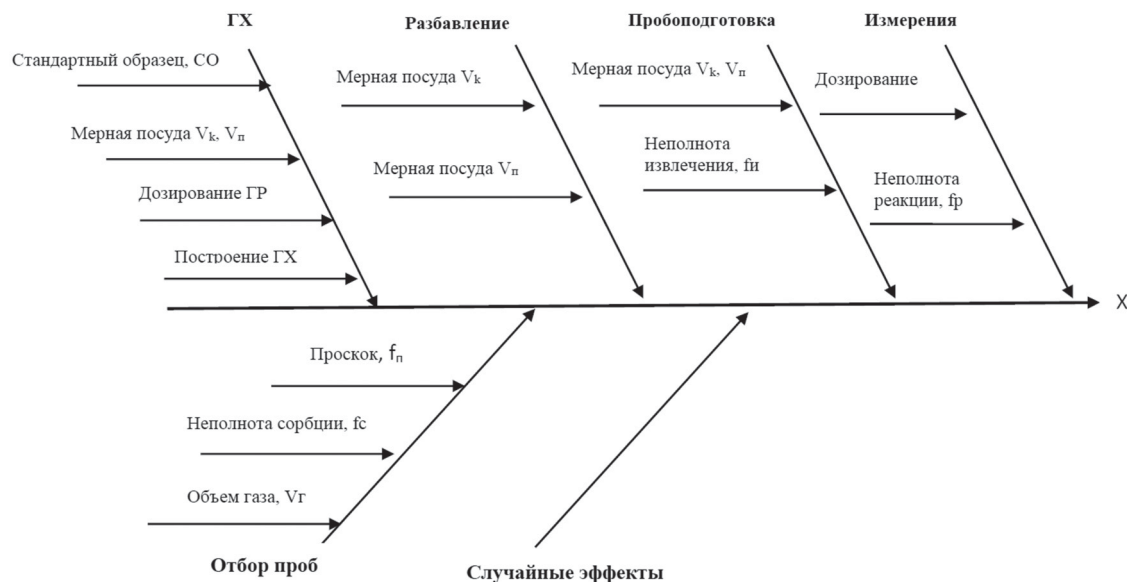


Рис. 2. Диаграмма «причина-следствие» получения результата измерений массовой концентрации ртути в газовых смесях методом ААС «холодного пара»

Fig. 2. Cause-effect diagram of obtaining the result of measuring mercury mass concentration in gas mixtures using «cold vapor» AAS.

- полнота сорбции ртути сорбентом на основе йода;
- полнота протекания реакции восстановления;
- погрешность используемой мерной посуды;
- градуировка анализатора;
- разброс результатов параллельных определений (СКО).

В результате проведения экспериментальных работ был оценен вклад каждого из перечисленных факторов. Так, вклад в неопределенность от измерения объема отобранной пробы определялся погрешностью газового счетчика и составлял 2 %. Разброс значений содержания ртути в холостой пробе находился в диапазоне от 0,010 мкг/дм³ до 0,05 мкг/дм³ и также учитывался при измерении ртути в растворе. Низкая воспроизводимость сорбции и полноты протекания реакции восстановления до элементарной ртути учитывалась при оценке разброса результатов измерений (u_A). При определении данного вклада был использован термодиффузионный генератор ТДГ-01 и источник микропотока ртути для создания матричного стандартного образца. Неопределенность мерной посуды включалась как отдельная составляющая при измерении ртути в растворе. Расчет неопределенности от градуировки анализатора и разброс результатов измерений проводился в соответствии с рекомендациями [18].

Прослеживаемость (косвенная) в данном случае может быть обеспечена за счет применения стандартных образцов водных растворов ионов ртути (6 наиме-

нований по данным Федерального информационного фонда [4]). Мы использовали ГСО 7440–98, погрешность аттестованного значения массовой концентрации ртути в котором составляет ± 1 %. Составленный таким образом на основе полученных экспериментальных и расчетных данных бюджет неопределенностей представлен в табл. 1.

Вся совокупность экспериментальных и расчетных данных легла в основу разработанной и аттестованной методики измерений массовой концентрации ртути в природном газе методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара» с предварительным отбором, путем хемосорбции на йоде (свидетельство об аттестации № 741/242–01/00250–2016 от 16.03.2016). Основные характеристики методики позволяют использовать ее как рабочую методику измерений для рутинных задач. Однако ряд факторов не позволяет рассматривать эту методику как прототип универсальной референтной методики измерения ртути в газовых средах. Так, в рамках проведенного исследования были изучены характеристики методики и проведена оценка неопределенностей только для фиксированных газовых сред – азота и природного газа. Соответственно, проблема влияния состава матрицы газовых сред на процесс сорбции остается не до конца изученной. И самое главное, для референтной методики, которая главным образом должна использоваться для аттестации стандартных образцов (источники миропото-

Таблица 1. Основные составляющие бюджета неопределенностей к методике измерений массовой концентрации ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии «холодного пара».

Table 1. The main components of the uncertainty budget to the mercury mass concentration measurement procedure by «cold vapor» AAS

Диапазон измерений массовой концентрации ртути, мкг/м ³	Относительная стандартная неопределённость (вклад), %				Относительная суммарная неопределённость, u_c , %	Относительная расширенная неопределённость, U^0 ($k=2$), %	Принятое значение относительной расширенной неопределённости, U^0 ($k=2$), %
	Разброс результатов измерений, u_A	Измерение массовой концентрации ртути в растворе, $u_{(C_{пр}-C_{хол})}$	Измерение объема пробы газа, u_V	Приведение объема пробы газа к нормальным условиям, $u_{V_{н\bar{y}}}$			
от 0,1 до 100	7,5	8,4	1,2	0,6	12	24	25

ка, генераторы газовых смесей), требуется значительно большая точность, чем полученная – 25 %.

В связи с этим нами были предприняты попытки найти альтернативные способы измерений ртути в газовых средах, исключающие многостадийные процессы с химическими превращениями ртути и ее производных. В качестве такой альтернативы может выступать использование систем, основанных на применении зависимости давления насыщенных паров ртути от температуры. Существуют табличные данные (например, данные из РД [19] или известный стандарт ИСО 6978 [20]) о концентрационной зависимости паров ртути в паровой фазе от температуры. В последних работах [21, 22] представлено уточненное уравнение зависимости концентрации паров ртути от температуры:

$$C = \frac{3216522,61 \times 10^{-(A+[B/T])}}{T}, \quad (1)$$

C – концентрация паров ртути, нг/см³;

A – коэффициент, равный -8,134459741;

B – коэффициент, равный 3240,871534;

T – абсолютная температура, К.

Как следует из представленной зависимости, точность задания концентрации ртути в парах определяется также точностью измерения температуры газовой фазы. Так, например, при температуре газа 25 °С и неопределенности измерений температуры $\pm 0,1$ °С, концентрация ртути в газовой фазе будет составлять 19,599 нг/см³, а неопределенность этого значения – 0,157 нг/см³ (0,8 %). Таким образом, для достижения необходимой точности определения концентрации ртути в парах (1 %) с использованием указанного уравнения необходимо проводить измерение температуры с точностью не хуже $\pm 0,1$ °С.

Однако при сравнении значений массовой концентрации ртути в насыщенных парах, взятых из справочных таблиц [19, 20] и расчетов по уравнению 1 (см. табл. 2), можно видеть, что разброс значений составляет от 1,2 % до 3,5 %.

Согласно [22] расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата – 2) массовой концентрации ртути в насыщенных парах для температур от 273 К до 400 К составляет 1 %. Кроме того, в этой же работе показано, что получаемые с использованием данного уравнения результаты сопоставимы с многочисленными экспе-

Таблица 2. Значения массовой концентрации ртути в насыщенных парах, рассчитанные с помощью уравнения 1 и табличные значения по [19, 20]

Table 2. Values of the mercury mass concentration in saturated vapor, calculated using equation [1] and tabular values according to [19, 20]

Температура, °С (К)	Массовая концентрация ртути в насыщенных парах, нг/см ³ согласно:		
	расчет по уравнению (1)	табличные данные [19]	табличные данные [20]
15 (288)	8,50	8,80	8,62
20 (293)	13,00	13,40	13,18
25 (298)	19,59	20,10	19,85
30 (303)	29,14	29,70	29,50
35 (308)	42,75	–	43,27
40 (313)	61,96	–	62,68

риментальными данными полученными в различных лабораториях начиная с 1862 г. В итоге нами было принято решение использовать значения массовой концентрации ртути в насыщенных парах, рассчитанных именно по уравнению (1).

Таким образом, можно полагать, что использование комбинация системы изотермической генерации насыщенных паров ртути с установленной массовой концентрацией ртути (согласно [22]) для обеспечения прослеживаемости и современных высокочувствительных инструментальных методов позволяет решить задачу разработки референтной методики с необходимыми характеристиками по точности и чувствительности. В целом предлагаемый алгоритм процедуры основан на использовании в качестве калибранта источника насыщенных паров ртути, а в качестве метода измерений – метода масс-спектрометрии с источником ионизации в индуктивно связанной плазме. Основным достоин-

ством предлагаемого способа является минимизация факторов, влияющих на результат измерений массовой концентрации ртути за счет прямого ввода и градуировки масс-спектрометра по насыщенным парам металлической ртути. Общая схема проведения исследований представлена на рис. 3.

Порядок проведения измерений по представленной схеме был следующий:

1) в термостат (5) устанавливали емкость с металлической ртутью (6), которую выдерживали при фиксированной температуре, при которой создавали необходимое давление насыщенных паров ртути и, соответственно, необходимую массовую концентрацию ртути в газовой фазе;

2) с помощью регулятора расхода газа (аргона) (2) обеспечивали подачу аргона (1а) с фиксированным расходом 200 см³/мин в распылительную камеру масс-спектрометра (10);

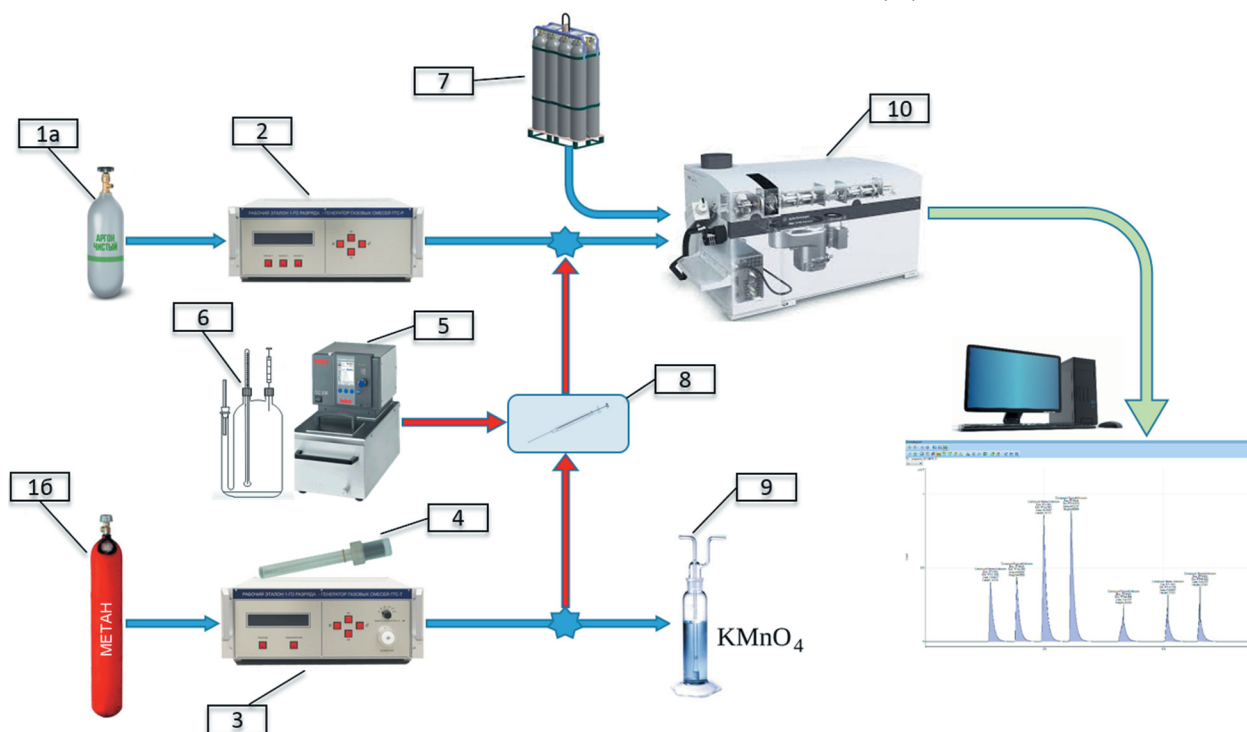


Рис. 3. Схема реализации методики измерений массовой концентрации ртути в газовой смеси методом ИСП/МС с прямым вводом, где: 1а и 1б – баллоны с аргонem и матричным газом (метаном), соответственно; 2 – регулятор расхода газа (аргона); 3 – термодиффузионный генератор; 4 – источник микропотока ртути; 5 – термостат; 6 – источник насыщенных паров ртути (стеклянная емкость с тремя входами и термометром); 7 – моноблок с аргонem; 8 – газовый микрошприц; 9 – склянка Дрекслера с раствором перманганата калия; 10 – масс спектрометр с индуктивно связанной плазмой

Fig. 3. Scheme of the implementation of the procedure for measuring the mercury mass concentration in a gas mixture using the ICP/MS with direct input,

where: 1а and 1b are cylinders with argon and matrix gas (methane), respectively; 2 – gas flow regulator (argon); 3 – the thermal diffusion generator; 4 – the mercury microflow source; 5 – the thermostat; 6 – the saturated mercury vapor source (glass container with three inlets and a thermometer); 7 – the monoblock with argon; 8 – the gas microsyringe; 9 – the Drexel flask with potassium permanganate solution; 10 – the inductively coupled plasma mass spectrometer

3) с помощью термодиффузионного генератора (3) устанавливали необходимый расход газа из баллона (16), который пропускали через термостатирующую ячейку генератора (температура 30 °С) с установленным в нее аттестуемым источником микропотока ртути (4). В качестве аттестуемой газовой смеси может выступать также газ в баллоне, тедларовом пакете или с выхода любого аттестуемого генератора паров ртути;

4) склянка Дрекслея (9) с 5 % раствором перманганата калия предназначалась для поглощения паров ртути на выходе термодиффузионного генератора (3);

5) градуировку масс-спектрометра осуществляли следующим образом: с помощью микрошприца (8) вместимостью (1–10) мм³ отбирали пары ртути из емкости (6) и осуществляли последовательно 10 вводов насыщенных паров ртути в газовую линию с аргонем между регулятором расхода газа (2) и распылительной камерой ИСП/МС (10) с интервалом в 1 мин, (время аналитического цикла), обработку градуировки проводили с помощью программного обеспечения ИСП/МС. Абсолютную массу ртути определяли исходя из концентрации ртути в парах и объема вводимой пробы;

6) измерения содержания ртути в аттестуемом газе выполняли следующим образом: с помощью микрошприца (8) вместимостью (1–10) мм³ отбирали аттестуе-

мую газовую пробу из газовой линии на выходе генератора (3), с установленным для аттестации источником микропотока, и осуществляли ввод газовой пробы в газовую линию с аргонем между регулятором расхода газа (2) и распылительной камерой ИСП/МС (10) с интервалом в 1 мин, обработку полученных данных проводили с помощью программного обеспечения ИСП/МС. Массовую концентрацию ртути, мкг/м³, определяли, исходя из значения массы ртути в газовой смеси для градуировки ($m_{гр}$), соотношения площадей пиков ($S_{ат}/S_{гр}$), полученных при градуировке, и вводимого объема газа – $V_{ат}$, по формуле

$$C_{иг} = \frac{m_{гр} \cdot S_{ат} \cdot 10^3}{S_{гр} \cdot V_{ат}}. \quad (2)$$

На основе разработанной схемы была составлена диаграмма «причина-следствие» взаимосвязей между факторами и последствиями для формирования бюджета неопределенностей к предлагаемой методике измерений. Диаграмма представлена на рис. 4.

Как следует из представленных на диаграмме данных, основными факторами, влияющими на результат измерений, являются температура и объем вводимой пробы в газовый поток масс-спектрометра. При рассмотрении каждого вклада было установлено, что объем вводимых проб при градуировке и анализе свя-

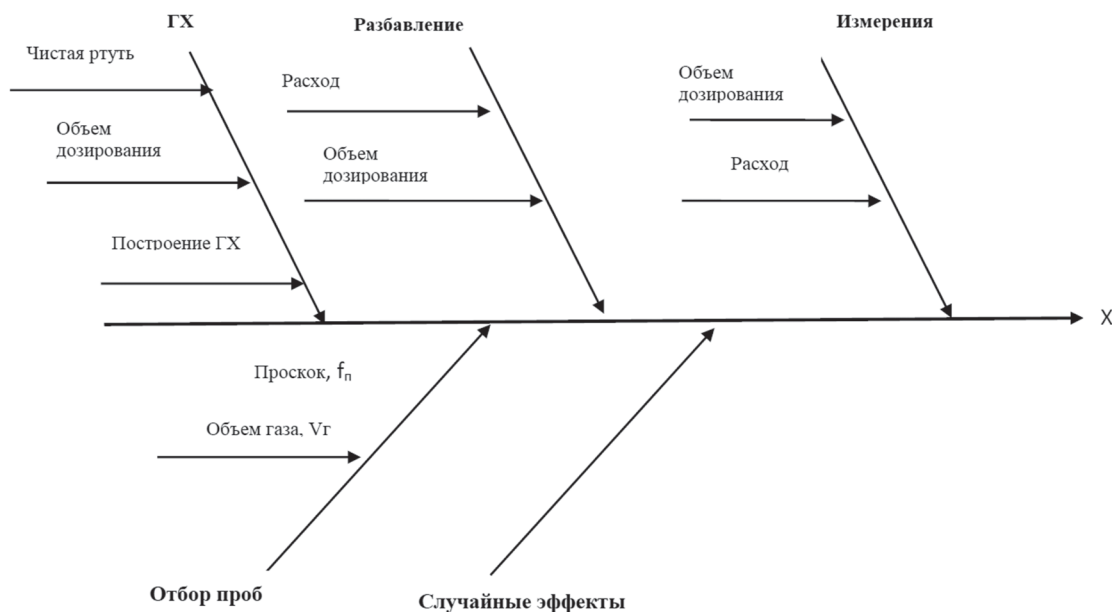


Рис. 4. Диаграмма «причина-следствие» получения результата измерений массовой концентрации ртути в газовых смесях методом ИСП/МС с прямым вводом

Fig. 4. Cause-effect diagram of obtaining the result of measuring the mercury mass concentration in gas mixtures using the ICP / MS with direct input

зан с погрешностью шприца для газовой хроматографии (0,1 %). Температура газовой смеси также имеет ключевое значение, и главное условие – чтобы температура в емкости со ртутью и в шприце были бы одинаковыми и время переноса паров в масс-спектрометр не оказывало существенного влияния. При соблюдении этих условий в конечном итоге полученное максимальное значение СКО (объем вводимой пробы 5 мм³) составляло 1,42 %.

Все последующие экспериментальные работы выполняли в соответствии с представленным алгоритмом. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны метрологические характеристики и сформирован бюджет неопределенности, представленный в табл. 3.

Полученная оценка и результаты экспериментальных данных были положены в основу методики № МИ-242/2–2015 «Методика измерений массовой концентрации ртути в бинарных газовых смесях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой», которая была аттестована (свидетельство об аттестации № 625/206– (01.00250)-2015 от 13.02.2015).

На основе этих разработок может быть создана референтная методика, удовлетворяющая потребностям в поверке, калибровке и аттестации оборудования (газоанализаторы, генераторы паров ртути, генераторы газовых смесей, источники микропотока и др.) и обеспечивающая прослеживаемость измерений массовой концентрации ртути в газовых средах.

Заключение

Разработана и аттестована методика измерений содержания ртути на основе предварительной хемосорбции с последующим восстановлением и атомно-абсорбционным определением ртути в природном (или инертном) газе. Однако, из-за влияния состава газовой среды на результаты измерений, проблемы чистоты исходных материалов и сравни-

тельно высокой (25 %) относительной расширенной неопределенности измерений данная методика может быть использована только в качестве «рутинной». Это не соответствует требованиям, предъявляемым к методикам высшей точности, с помощью которых получают значения, имеющие неопределенность измерения, соразмерную с предполагаемым их использованием, особенно при оценке других процедур измерения той же величины и для испытаний стандартных образцов [23, 24].

В качестве альтернативы исследован алгоритм использования техники ИСП/МС в сочетании с выполнением калибровки по насыщенным парам ртути. Показано, что различные принятые варианты расчетов концентрации ртути в насыщенных парах (по табличным характеристикам или уравнению) дают разные результаты. Обоснован выбор оптимального варианта расчета массовой концентрации ртути в насыщенных парах при фиксированных температурах для использования в процедурах градуировки измерительной техники.

На основе выбранного решения предложена схема выполнения измерений массовой концентрации ртути в газовых средах, реализованная в рамках разработанной методики. Расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата – 2) массовой концентрации ртути в насыщенных парах не превышает 1 %, а расширенная неопределенность измерений массовой концентрации ртути в целом по данной методике составляет 4,5 %. Результаты измерений, полученные по методике, прослеживаемы к физической константе, что позволяет рассматривать ее как прототип референтной методики, пригодной для аттестации источников микропотока ртути, генераторов паров ртути и газовых сред, содержащих ртуть.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Таблица 3. Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации ртути в газах и газовых смесях (0,03 до 1000 мкг/м³) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Table 3. Uncertainty budget of measuring the mercury mass concentration in gases and gas mixtures (0.03 to 1000 µg/m³) using inductively coupled plasma mass spectrometry

Относительная стандартная неопределённость (вклад), %				Относительная суммарная неопределённость, u_c , %	Относительная расширенная неопределённость, U ($k=2$), %	Принятое значение относительной расширенной неопределённости, U ($k=2$), %
Разброс результатов измерений (для среднего 10 параллельных определений), u_A	Измерение температуры, u_T	Градуировка спектрометра, u_{tr}	Объем дозирования пробы, u_V			
2,0	0,2	0,9	0,4	2,24	4,48	4,5

ЛИТЕРАТУРА

1. Возможности атомно-абсорбционного спектрометра РА-915+ с зеемановской коррекцией для определения ртути в различных средах / Н. Р. Машьянов [и др.] // Аналитика и контроль. 2001. № 4. С. 375–378.
2. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. http://www.fundmetrology.ru/10_tipy_si/11/7list.aspx.
3. Аттестованные методики (методы) измерений // РОССТАНДАРТ Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16>
4. Утвержденные типы стандартных образцов // РОССТАНДАРТ Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>
5. Утвержденные типы стандартных образцов // Национальный институт стандартов и технологий (NIST) [сайт]. URL: <https://www.nist.gov>.
6. Утвержденные типы стандартных образцов // Merck [сайт]. URL: <http://www.merckmillipore.com/RU>.
7. Пупышев А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009., С. 269.
8. Лапердина Т. Г. Определение ртути в водах. Новосибирск: Наука, 2000. 206 с.
9. ГОСТ 28726.1–2017 (ISO 6978–1:2003) Газ природный. Определение ртути. Часть 1. Подготовка пробы путем хемосорбции ртути на йоде. М.: Стандартиформ, 2013.
10. ГОСТ 28726–90 Газы горючие природные. Метод определения ртути. М.: Стандартиформ, 2005.
11. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Л. М. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974, 228 с.
12. Петерс Д., Хайес Дж., Хифтье Г. Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 т. Т. 1. М.: Химия, 1978, 718 с.
13. Погарев С. Е. Прямое определение ртути в биопробах и объектах окружающей среды: автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб: СПбГУ, 1997.
14. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. Л.: Химия, 1983, 144 с.
15. Олова хлорид, восстановление ртути //Справочник химика 21. Химия и химическая технологи. [сайт]. URL: <http://chem21.info/info/1151974>
16. Основы аналитической химии. Практическое руководство. Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001, 69 с.

REFERENCES

1. Mashyanov N. R., Pogarev S. E., Ryzhov V. V., Sholupov S. E. Capabilities of an atomic absorption spectrometer RA-915+ with Zeeman correction for the determination of parameters in various media. *Analitika i kontrol*. 2001;5(4):375–378. (In Russ.).
2. ROSSTANDART Federal Information Fund for ensuring the uniformity of measurements, Moscow. http://www.fundmetrology.ru/10_tipy_si/11/7list.aspx.
3. Certified measurement procedures. Available via ROSSTANDART Federal Information Fund for ensuring the uniformity of measurements, Moscow. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16>
4. Approved types of reference materials RF. Available via ROSSTANDART Federal Information Fund for ensuring the uniformity of measurements, Moscow. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>.
5. Standard reference materials. Available via NIST <https://www.nist.gov/srm>.
6. Standard reference materials. Available via Merck. URL: <http://www.merckmillipore.com/RU>.
7. Pupyshov A. A. Atomic absorption spectral analysis. Moscow, Tekhnosfera, 2009, 269 p. (In Russ.).
8. Laperdina T. G. Mercury determination in water. Novosibirsk, Nauka, 2000, 206 p. (In Russ.).
9. 28726.1–2017 (ISO 6978–1:2003) Natural gas. Determination of mercury. Part 1. Sampling of mercury by chemisorption on iodine. Standartinform, Moscow, 2013. (In Russ.)
10. GOST 28726–90 Combustible natural gases. Method for determination of mercury. Standartinform, Moscow, 2005. (In Russ.)
11. Gladyshev V. P., Levickaya S. A., Filippova L. Аналитическая химия ртути. Moscow, Nauka, 1974, 228 p. (In Russ.).
12. Peters D., Hajes Dzh., Hifte G. Chemical separation and measurement. Theory and practice of analytical chemistry. In 2 vol. Volume 1. Moscow, Chimiya, 1978, 718 p. (In Russ.).
13. Pogarev S. Ye. Direct determination of mercury in biological and environmental samples Avtoref. diss. PhD (Chem.), St. Petersburg, 1997.
14. Havezov I., Calev D. Atomic absorption analysis. Leningrad, Himiya, 1983, 144 p. (In Russ.).
15. Tin chloride, mercury recovery. Big Chemical Encyclopedia. Chemical Substances, Components, Reactions, Process Design. [site] <http://chem21.info/info/1151974>
16. Fundamentals of analytical chemistry. A practical guide. Edited by Yu. A. Zolotov. Moscow, Higher school, 2001, 69 p. (In Russ.).

17. Кучмезов Д. О., Максакова И. Б. Особенности определения ртути в сточных водах // Сборник материалов III научно-технической конференции «Ртуть, комплексная система безопасности». СПб. 1999, С. 104–107.

18. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. 2-е издание, 2000. Пер. с англ. СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002, 149 с.

19. РД 52.04.186–89 Руководство по контролю загрязнения атмосферы.

20. ISO 6978–2:2003 Газ природный. Определение ртути. Часть 2. Подготовка пробы путем амальгамирования сплава золото/платина.

21. Establishing SI traceability for measurements of mercury vapour / A. S. Brown et al. // Analyst. 2008. Vol 133. pp. 946–953. <https://doi.org/10.1039/B803724H>

22. Huber M. L., Laesecke A., Friend D. G. Correlation for the vapor pressure of mercury. Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 45. № 21. pp. 7351–7361. <https://doi.org/10.1021/ie060560s>.

23. ГОСТ Р ИСО 15193–2015 Изделия медицинские для диагностики in vitro. Измерение величин в пробах биологического происхождения. Описание референтных методик выполнения измерений. М.: Стандартинформ, 2008.

24. ГОСТ 8.010-2013 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики выполнения измерений. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2014.

17. Kuchmезov D. O., Maksakova I. B. Features of the determination of mercury in wastewater Collection of materials of the III scientific and technical conference «Mercury, a comprehensive security system», St. Petersburg, 1999, pp. 104–107.

18. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. EURACHEM/CITAC Guide. St. Petersburg, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), 2002, 149 p.

19. RD 52.04.186–89 Guidelines for the Control of Atmospheric Pollution

20. ISO 6978–2:2003 Natural gas – Determination of mercury – Part 2: Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy.

21. Brown A. S., Brown R. J. C., Corns W. T., Stockwell P. B. Establishing SI traceability for measurements of mercury vapour. Analyst. 2008;133:946–953. <https://doi.org/10.1039/B803724H>

22. Huber M. L., Laesecke A., Friend D. G. Correlation for the vapor pressure of mercury. Ind. Eng. Chem. Res. 2006;45(21):7351–7361. <https://doi.org/10.1021/ie060560s>.

23. GOST R ISO 15193–2015 In vitro diagnostic medical devices – Measurement of quantities in samples of biological origin – Presentation of reference measurement procedures. Standartinform, Moscow, 2008. (In Russ.)

24. GOST 8.010-2013 State system for ensuring the uniformity of measurements. Procedures of measurements. Main principles. Standartinform, Moscow, 2014. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Максакова Ирина Борисовна – руководитель научно-исследовательской лаборатории неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19
e-mail: i.b.maksakova@vniim.ru.

Смирнов Вадим Владимирович – младший научный сотрудник научно-исследовательского отдела Госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 19
e-mail: smirnov@b10.vniim.ru

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

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina B. Maksakova – Head of the Laboratory for Inorganic Analysis. 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005 Russia.
e-mail: i.b.maksakova@vniim.ru

Vadim V. Smirnov – researcher of the Department for State Measurement Standards in the Field of Organic and Inorganic Analysis. 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005 Russia.
e-mail: smirnov@b10.vniim.ru

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department for State Measurement Standards in the Field of Organic and Inorganic Analysis. 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005 Russia.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

ИНФОРМАЦИЯ. НОВОСТИ. СОБЫТИЯ

BERM: International Symposium On Biological And Environmental Reference Materials

BERM-15 Международный симпозиум по биологическим и экологическим справочным материалам

24–26 сентября 2018 года в университете Гумбольдта в Берлине (Humboldt University Berlin-Adlersho) состоялся 15-й Международный симпозиум по биологическим и экологическим справочным материалам (BERM-15), организованный Bundesanstalt für Materialforschung und prüfung (BAM).

Основными темами симпозиума были:

- Проблемы в подготовке стандартных образцов.
- Аккредитация, проверка квалификации и обработка данных.
- Последние рекомендации для производителей и пользователей стандартных образцов.
- Оценка чистоты и qNMR.
- CRMs для промышленности и наноматериалов.
- Разработки CRM для пищевых продуктов и биологически активных добавок.
- Стандартные образцы для здравоохранения, фармацевтики и биоанализа.
- CRM в области экологического анализа.
- Изотопы в природно-матричных стандартных образцах.
- Видоанализ и стандартные образцы.
- Качественные стандартные образцы
- Биологические стандартные образцы.
- Разработка и коммутативность CRMs для клинического анализа.

В симпозиуме приняли участие 167 экспертов из национальных метрологических институтов, производители стандартных образцов, государственные должностные лица из органов по аккредитации, а также ученые-аналитики со всего мира. Основная приоритетная задача симпозиума состояла в создании

открытой площадки и обмене научной информацией для представления и обсуждения последних тенденций и достижений в области разработки, использования стандартных образцов.

В программу мероприятия вошли пленарные и стендовые сессии, а также секционные заседания посвященные вопросам метрологического обеспечения измерений на основе применения стандартных образцов.

В ходе работы симпозиума было организовано семь лекций и две стендовые сессии. Всего было представлено 12 основных лекций, 35 устных докладов и 75 стендовых докладов, проведен один круглый стол. Симпозиум завершился выставкой, на которой участники могли продемонстрировать свою продукцию.

Основными докладами симпозиума BERM-15 стали доклады приглашенных лекторов, по тематике стандартных образцов, связанных с продуктами питания и лекарствами в строго регулируемых областях (докладчики Дж. Э. Мелансон, NRC, Канада; Д. Салливан, Covance Labs, США; П. Маккаррон, NRC, Канада), доклад о необходимых для клинического анализа стандартных образцах (докладчики R. Wielgosz, BIPM; C. Cobbaert, University Leiden, Бельгия) и доклад о стандартных образцах для анализа видообразования (докладчик K. Inagaki, NMIJ, Japan).

А. Бота (NMISA, Южная Африка) и Т. Сайто (NMIJ, Япония) представили новые разработки ИСО REMCO, связанные с производством стандартных образцов.

Следующий симпозиум (BERM-16) будет проведен в 2021 г. в Китае. Организатором выступит Национальный институт метрологии Китая (NIM) совместно с ISO / REMCO.

МЕТРОЛОГИЯ - 2019

Международная научно-техническая конференция

27–28 марта 2019 г. в г. Минске, р-ка Беларусь, состоялась Международная научно-техническая конференция «Метрология – 2019», посвященная 95-летию образования Белорусской палаты мер и весов и 20-летию Белорусского Государственного института Метрологии (БелГИМ).

Организаторами конференции выступил Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь и БелГИМ.

Основной целью конференции стало освещение актуальных вопросов развития метрологии, теоретических исследований и прикладных работ в области обеспечения единства измерений, расширение взаимодействия научного, промышленного и бизнес-сегментов, стимулирование развития метрологии и активное внедрение ее достижений в реальный сектор экономики.

Тематическим направлением работы конференции стали:

- вопросы теоретической и законодательной метрологии;
- пересмотр международной системы единиц SI;
- создание эталонов, стандартных образцов и высокоточных средств измерительной техники;

- метрологическое обеспечение в промышленности;
- калибровка и поверка средств измерений;
- сличения и передачи единиц измерений;
- неопределенность в измерениях;
- метрологическое обеспечение информационно-измерительных систем;
- валидация и применение методик выполнения измерений, в том числе референтных.
- применение информационных технологий в сфере метрологии

На конференции были рассмотрены актуальные вопросы развития метрологии и обеспечения единства измерений в странах СНГ, ЕАЭС и ЕС, вопросы переопределения основных единиц Международной системы единиц SI, расширения взаимодействия научного, промышленного и бизнес-сегментов, стимулирования развития метрологии и активного внедрения ее достижений в реальный сектор экономики.

Участие в конференции приняли около 150 ученых и практиков из Беларуси, России, Украины и других стран, представляющих предприятия промышленности, энергетики, нефтеперерабатывающей и нефтехимической сферы, строительства, здравоохранения, а также ученые высших учебных заведений и др.

ЗАКОНОДАТЕЛЬНАЯ МЕТРОЛОГИЯ: ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ НОРМАТИВНО-ПРАВОВОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ

Всероссийская научно-практическая конференция

2–4 апреля 2019 г. в Москве состоялась Всероссийская научно-практическая конференция «Законодательная метрология: текущее состояние и основные направления совершенствования нормативно-правового регулирования». Организатором мероприятия выступил Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы Росстандарта (ФГУП «ВНИИМС»).

На конференции обсуждались вопросы, связанные с темами:

- Нормативно-правового регулирования в соответствии с Планом мероприятий по реализации Стратегии обеспечения единства измерений в Российской Федерации до 2025 г.
- Нормативно-правового регулирования в области обеспечения единства измерений в Российской Федерации

Федерации и основные направления его совершенствования.

- Законодательные изменения в области обеспечения единства измерений в Российской Федерации.
- Нормативно-правового регулирования утверждения типа и поверки средств измерений; аттестации и утверждения эталонов единиц величин; применения стандартных образцов – проблемы и направления совершенствования.
- О полномочиях Росстандарта по реализации промышленной политики в отношении средств измерительной техники.
- Функции и задачи федерального государственного метрологического надзора.
- Цифровая трансформация системы обеспечения единства измерений.
- Актуальные вопросы импортозамещения средств измерительной техники и меры поддержки отечественных изготовителей средств измерительной техники.

- Правовой статус программного обеспечения в Российской Федерации и существующие процедуры подтверждения его соответствия.

Участниками конференции стали представители Минпромторга России, Росстандарта, Российского союза промышленников и предпринимателей (РСПП), а также ведущие специалисты государственных научных метрологических институтов, государственных региональных центров метрологии, представителей предприятий и организаций, разрабатывающих и эксплуатирующих средства измерений, применяемые в различных отраслях промышленности при решении задач по разным видам измерений.

В рамках конференции была организована работа круглого стола по актуальным вопросам законодательной и прикладной метрологии. В ходе дискуссий были рассмотрены конкретные предложения и дополнения к действующим нормативно-правовым документам в области метрологии с учетом их адаптации к современному состоянию метрологических служб на предприятиях.

БИБЛИОТЕКА / LIBRARY

■ ОБЗОР ПУБЛИКАЦИЙ ПО СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ / OVERVIEW OF PUBLICATIONS ON REFERENCE MATERIALS

В этом разделе редакция журнала предлагает читателям познакомиться со статьями, посвященными стандартным образцам. Из журналов по теме мы выбираем несколько статей, которые, на наш взгляд, могут быть интересны специалистам в области стандартных образцов. В каждом выпуске журнала «Стандартные образцы» представляются аннотации наиболее интересных статей, опубликованных в российских и зарубежных журналах.

Со всеми аннотациями, приведенными в этом разделе, можно будет ознакомиться на портале Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (<http://gsso.ru>). Мы также предлагаем присылать подобные материалы для публикации в указанном разделе, а также для пополнения библиотеки указанного портала. Описание материалов и краткие комментарии можно отправлять по адресу: taraeva@uniim.ru.

В этом выпуске представлена информация о статьях, опубликованных в 2017–2018 гг. в профильных журналах: «Лаборатория и производство», «Заводская лаборатория. Диагностика материалов», «Плодородие», «БИОпрепараты. Профилактика, диагностика, лечение», «Ведомости научного центра экспертизы средств медицинского применения», «Достижения науки и техники АПК».

Журнал «ЛАБОРАТОРИЯ И ПРОИЗВОДСТВО»

ISSN	2619–0923
Учредитель	ООО «ЛабПро Медиа»
Страна	Россия
Периодичность	6 номеров в год
Официальный сайт	http://labpro-media.ru/o-zhurnale/

Лаборатория и производство
2018. Т. 2. № 2. С. 66–69.

ХИМИЧЕСКИЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ. ПРОБЛЕМЫ ДИСТРИБУЦИИ

Войда А., Матвеев А. В., Ежак Б.

Аннотация: Стандартные образцы – один из краеугольных камней в работе любой аналитической лаборатории. Однако международный оборот стандартных образцов зачастую сталкивается с законодательными препонами и барьерами. Какие проблемы оборота стандартных образцов удалось преодолеть, а какие задачи еще только предстоит решить.

Ключевые слова: стандартные сертифицированные образцы, сертифицированные эталонные материалы, дистрибуция стандартных образцов

Журнал «ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ. ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ»

ISSN	1028–6861
Учредитель	Издательство «Тест-эл»
Страна	Россия
Периодичность	ежемесячно
Официальный сайт	www.zldm.ru

Заводская лаборатория. Диагностика материалов
2019. Т. 85. № 1–2. С. 130–134.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-130-134>

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В СИСТЕМЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА

Студенок В. В., Кремлева О. Н.

Аннотация: В статье приведены краткие сведения о системе стандартных образцов (СО) в Российской Федерации, в частности, в области нормативного правового обеспечения создания и применения СО. Обозначена роль Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, затронуты составляющие государственного регулирования при создании национального рынка стандартных образцов. Показаны аспекты «поиска» СО, необходимых для реализации поставленных перед лабораторией измерительных задач. Представлена информация о крупных изготовителях СО в области металлургии, атомной энергетики и геологии.

Ключевые слова: стандартный образец, государственная служба стандартных образцов, сертифицированные стандартные образцы, федеральный информационный фонд

Заводская лаборатория. Диагностика материалов
2018. Т. 84. № 11. С. 48–22.
<https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-11-15-22>

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ НОВЫХ МАРОК ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Дворецков Р. М., Петров П. С., Орлов Г. В., Карачевцев Ф. Н., Летов А. Ф.

Аннотация: Актуальным направлением аналитического контроля жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС) является разработка спектральных экспресс-методов анализа для сопровождения всех этапов производства ЖНС. Для обеспечения высокой точности результатов, получаемых такими методами, как атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) и рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), необходимо использовать стандартные образцы (СО), адекватные по составу анализируемым пробам. Для многих марок современных ЖНС стандартные образцы отсутствуют, необходимы их разработка и аттестация. Представлен методический подход к разработке и изготовлению стандартных образцов новых марок жаропрочных никелевых сплавов. Показано, что при изготовлении СО ЖНС для спектрального анализа недопустимо не только наличие в материале СО дефектов (раковин, трещин, неметаллических включений, обособленных зон, отличающихся содержанием легирующих элементов и примесей), но и участков с повышенной микропористостью. В таком случае образцы отбраковывают и переплавляют, при необходимости корректируя режимы выплавки заготовок СО. Проведены исследования структуры, однородности и установлены аттестованные значения изготовленных СО жаропрочных никелевых сплавов типа ВЖМ, ВКНА и др. Рассмотрены возможности применения полученных стандартных образцов ЖНС для атомно-эмиссионного спектрального анализа с искровым возбуждением и РФА. Показано, что в случае АЭС для построения градуировочной характеристики лучше использовать комплекты СО максимально близкого к анализируемым пробам состава, в то время как для РФА возможно использование объединенных комплектов СО близких по составу марок ЖНС. Представлены метрологические характеристики стандартных образцов утвержденных типов (ГСО) ЖНС для спектрального анализа, разработанных ФГУП «ВИАМ» за последние семь лет.

Ключевые слова: жаропрочные никелевые сплавы, стандартные образцы, атомно-эмиссионный анализ, искровой пробоотбор, рентгенофлуоресцентный анализ, однородность материалов

**Журнал «ПЛОДОРДИЕ»**

ISSN	1994–8603
Учредитель	ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии имени Д. Н. Прянишникова»
Страна	Россия
Периодичность	6 раз в год
Официальный сайт	www.plodorodie-j.ru

Плодородие

2018. Т. 6. № 6 (105). С. 31–32.

<https://doi.org/10.25680/S19948603.2018.105.10>

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ТОРФЯНИСТОЙ ПОЧВЫ

Ступакова Г. А., Игнатъева Е. Э., Щиплецова Т. И.

Аннотация: Приведены результаты методической деятельности по разработке стандартного образца торфянистой почвы. Рассмотрена возможность использования его в качестве средства метрологического обеспечения при оценке показателей качества и безопасности торфа и торфянистых почв.

Ключевые слова: стандартный образец, торфянистая почва, метрологическое обеспечение

Журнал «БИОпрепараты. Профилактика, диагностика, лечение»

ISSN	2221–996X
Учредитель	ООО «ВЦИ»
Страна	Россия
Периодичность	4 раз в год
Официальный сайт	https://www.biopreparations.ru

БИОпрепараты. Профилактика, диагностика, лечение

2018. Т. 18. № 4 (68). С. 257–261.

<https://doi.org/10.30895/2221-996X-2018-18-4-257-261>

АТТЕСТАЦИЯ НОВОЙ СЕРИИ ОТРАСЛЕВОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИСАХАРИДА В ВАКЦИНЕ ШИГЕЛЛВАК

Волков В. А., Абрамцева М. В., Немировская Т. И., Ковтун В. П., Фадейкина О. В., Волкова Р. А.

Аннотация: В статье представлены материалы по аттестации отраслевого стандартного образца (ОСО) вакцины дизентерийной против шигелл Зонне полисахаридной, торговое наименование «Шигеллвак», предназначенного для оценки стабильности проведения испытаний данного лекарственного препарата по показателю «Специфическая активность», определяемому в реакции торможения пассивной гемагглютинации. Разработана программа аттестации ОСО. Образцы вакцины – кандидата в ОСО были испытаны по показателям: «Описание», «Подлинность», «Извлекаемый объем». Результаты испытаний подтвердили их соответствие требованиям действующей фармакопейной статьи предприятия на вакцину Шигеллвак. Определена аттестуемая характеристика: разведение полисахарида, при котором наблюдается торможение реакции пассивной гемагглютинации в гомологичной системе, должно находиться в диапазоне от 1:128 до 1:512. Утвержден пакет нормативных документов на научно-техническую продукцию ОСО 42–28–386–2017: паспорт, инструкция по применению, макеты этикеток первичной и вторичной упаковок.

Ключевые слова: отраслевой стандартный образец (ОСО); Шигеллвак; вакцина дизентерийная против шигелл Зонне полисахаридная; показатели качества; специфическая активность; Shigella; шигеллез; реакция торможения пассивной гемагглютинации

БИОпрепараты. Профилактика, диагностика, лечение
2018. Т. 18. № 4 (68). С. 262–267.
<https://doi.org/10.30895/2221-996X-2018-18-4-262-267>

АТТЕСТАЦИЯ НОВОЙ СЕРИИ ОТРАСЛЕВОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ КОНТРОЛЯ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ВАКЦИНЫ ЧУМНОЙ ЖИВОЙ

Касина И. В., Алексеева С. А., Фадейкина О. В., Немировская Т. И., Волкова Р. А.

Аннотация: В соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Российской Федерации (XIII издание, том III) на вакцину чумную живую при проведении испытания специфической активности и термостабильности производственных серий вакцины необходимо использование стандартного образца для оценки стабильности и приемлемости полученных результатов. Так как Международный стандартный образец вакцины чумной отсутствует, то аттестация новой серии отраслевого стандартного образца (ОСО) вакцины чумной живой для контроля специфической активности и термостабильности производственных серий вакцины необходима и актуальна. Для этого разработали программу аттестации, установив в ней схему и объем проводимых исследований для получения статистически значимых результатов. В качестве кандидата в ОСО использовали производственную серию препарата, удовлетворяющую требованиям нормативной документации на вакцину чумную живую. Аттестуемыми характеристиками являются: «Специфическая активность: концентрация микробных клеток», «Специфическая активность: процент живых микробных клеток» и «Термостабильность». В статье представлены результаты аттестации и статистически обработанные результаты испытаний по показателям: «Средняя масса и однородность по массе», «Потеря в массе при высушивании» новой серии ОСО вакцины чумной живой. Приведены результаты исследования по показателю «Специфическая активность: иммуногенность». Итоги применения предыдущей серии ОСО вакцины чумной живой (ОСО 42–28–392–2013) и мониторинга стабильности ее аттестованных характеристик показали возможность увеличения срока годности ОСО на 6 месяцев по отношению к установленному (с 2 до 2,5 лет). Все аттестованные и дополнительные характеристики утверждены в документах на научно-техническую продукцию ОСО 42-28-392-2017 вакцины чумной живой: паспорт, макеты этикеток упаковок и инструкция по применению.

Ключевые слова: отраслевой стандартный образец (ОСО), industry reference standard (IRS), вакцина чумная живая, live plague vaccine, специфическая активность, specific activity, концентрация микробных клеток

Журнал «ВЕДОМОСТИ НАУЧНОГО ЦЕНТРА ЭКСПЕРТИЗЫ СРЕДСТВ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ»

ISSN	1991–2919
Учредитель	ООО «ВЦИ»
Страна	Россия
Периодичность	4 раз в год
Официальный сайт	https://www.biopreparations.ru

Ведомости научного центра экспертизы средств медицинского применения
2019. Т. 9. № 1. С. 49–53.
<https://doi.org/10.30895/1991-2919-2019-9-1-49-53>

ФОРМИРОВАНИЕ КОНЦЕПЦИИ ИНФОРМАЦИОННО-АНАЛИТИЧЕСКОЙ БАЗЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Андреев Д. П., Козлов А. В.

Аннотация: В статье рассмотрены основные результаты исследования процессов комплексной разработки и внедрения использования информационно-аналитической базы данных стандартных образцов на примере деятельности ФГБУ «НЦЭСМП» Минздрава России. Объект исследования – информационно-аналитическая база данных о стандартных образцах, предназначенных для оценки качества, эффективности и безопасности лекарственных средств. Цель работы – формирование концепции информационно-аналитической базы стандартных образцов на основе объектно-ориентированных подходов. Основанием разработки и внедрения базы данных явилась необходимость повышения эффективности отдельных видов деятельности ФГБУ «НЦЭСМП» Минздрава России, в рамках деятельности которого осуществляется автоматизация некоторых процессов. Рассмотрены ключевые предпосылки создания интегрального специализированного информационно-технологического продукта как способа повышения эффективности деятельности. Представлен общий порядок разработки информационно-аналитической базы данных с учетом поставленных задач и установленных требований по функциональности информационно-аналитической системы. В работе описаны реализованные решения, а также стратегии их совершенствования. Алгоритм работы информационно-аналитической базы стандартных образцов предполагает возможность ее модернизации,

в том числе повышение уровня автоматизации действий с документами и данными, подключение новых стандартизованных справочников, готовых шаблонов, а также модификация в случае изменений схем бизнес-процессов учреждения, законодательства или технико-технологических аспектов использования стандартных образцов.

Ключевые слова: автоматизация, информационная система, информатизация здравоохранения, стандартный образец, электронный документооборот, информационно-аналитическая база

Журнал «ДОСТИЖЕНИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ АПК»

ISSN	0235–2451
Учредитель	ООО «Достижения науки и техники АПК»
Страна	Россия
Периодичность	12 раз в год
Официальный сайт	http://www.agroapk.ru

Достижения науки и техники АПК

2018. Т. 32. № 11. С. 18–20.

<https://doi.org/10.24411/0235-2451-2018-11104>

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КАК СРЕДСТВА МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРИ АГРОЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОЦЕНКЕ ЗЕМЕЛЬ И КАЧЕСТВА РАСТЕНИЕВОДЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

Ступакова Г. А., Игнатьева Е. Э., Деньгина С. А., Щиплецова Т. И., Митрофанова Д. К., Иванова В. М.

Аннотация: Для метрологического сопровождения работ при оценке показателей безопасности почвы и для подтверждения соответствия продукции требованиям Технических регламентов разработана методика по изготовлению многокомпонентных стандартных образцов (СО) почв и растениеводческой продукции на естественной матрице с повышенным содержанием тяжелых металлов и нитратов. Она включает сушку на воздухе, измельчение до размера частиц <1 мм, усреднение, смешивание с расчетными количествами растворов солей тяжелых металлов (Сг, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Hg) в азотной кислоте с pH ~2,5, испарение воды при 105 °С, повторное измельчение до размера частиц <1 мм и тщательное перемешивание. Аттестованные значения СО почв, содержащих тяжелые металлы в концентрациях на уровне 2...3 ПДК, соответствующие диапазонам используемых в испытательных лабораториях (ИЛ) методик, установлены в межлабораторном эксперименте в 76 ИЛ: медь – 2,81...10,4 млн⁻¹; цинк – 2,48...10,20 млн⁻¹; свинец – 12,20...16,30 млн⁻¹; кадмий – 2,38... 5,38 млн⁻¹; никель – 2,93... 8,40 млн⁻¹; кобальт – 2,29... 7,34 млн⁻¹; ртуть – 0,61...0,84 млн⁻¹. Аттестованные значения содержания нитратов, свинца и кадмия в СО растениеводческой продукции (капуста белокочанная, картофель, высушенные путем термической обработки до достижения массовой доли влаги, обеспечивающей их сохранность в соответствии с требованиями технических условий на продукцию) определены путем межлабораторной аттестации в 50 ИЛ. Разработка матричных СО состава на основе природной почвы и продукции, на которую распространяются требования Технических регламентов Таможенного союза, содержащих показатели безопасности (тяжелые металлы, нитраты) в концентрациях, превышающих фоновый уровень, позволит расширить номенклатуру СО, необходимых для обеспечения контроля качества измерений в лабораториях АПК.

Ключевые слова: стандартный образец, метрологическое обеспечение, тяжелые металлы, нитраты, аттестованные значения

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ И ЧИТАТЕЛЕЙ

Журнал «Стандартные образцы» имеет тематическую направленность и публикует результаты фундаментальных и прикладных исследований специалистов, работающих в области метрологии и смежных наук, связанных с вопросами стандартных образцов на территории Российской Федерации и за рубежом.

Приоритетные задачи и направления журнала состоят в создании открытой площадки для обмена научной информацией, отражающие научные взгляды, результаты и достижения фундаментальных и прикладных исследований специалистов, работающих в области метрологии и смежных наук, связанных с вопросами стандартных образцов, а также для популяризации вопросов, связанных со стандартными образцами, как техническую и нормативно-методическую основу, необходимую для обеспечения единства и точности измерений.

Публикуемые материалы, соответствуют следующим темам:

- метрологическое обеспечение химического анализа;
- создание новых научных, технических и нормативно-методических решений, обеспечивающих повышение качества продукции;
- проведение фундаментальных научных исследований по изысканию и использованию новых физических эффектов с целью создания новых и совершенствования существующих методов и средств измерений высшей точности;
- совершенствование системы обеспечения единства измерений в стране;
- разработка и внедрение новых государственных эталонов единиц физических величин, позволяющих существенно повысить единство и точность измерений;
- методы химического анализа (химические и физико-химические методы, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс-спектрометрия, ядерно-физические методы и др);
- аналитические приборы;
- математическое обеспечение химического анализа.

В журнале может быть опубликована статья любого автора, независимо от места проживания, национальности и наличия ученой степени, представивший ранее не опубликованный материал, не предназначенный к одновременной публикации в других изданиях. Прием статей для публикации в журнале осуществляется в постоянном режиме.

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ЖУРНАЛА:

Передовая статья

- Научно-методические подходы, концепции

Оригинальные статьи

- Разработка, производство стандартных образцов
- Применение стандартных образцов
- Сличения стандартных образцов
- Современные методы анализа веществ и материалов

Методические материалы. Нормативы. Стандарты. Международные стандарты.

Переводы

Материалы конференций

Информация. Новости. События

Журнал осуществляет научное рецензирование («двустороннее слепое») всех поступающих в редакцию материалов с целью экспертной оценки.

Редакция журнала направляет авторам представленных материалов копии рецензий или мотивированный отказ в публикации.

Редакция журнала направляет копии рецензий в Министерство образования и науки Российской Федерации при поступлении соответствующего запроса.

Журнал входит:

в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по группе специальностей 05.11.00 – приборостроение, метрология и информационно-измерительные приборы и системы;

Международный справочник научных изданий Ulrichsweb Global Serials Directory;

Базы данных Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН).

Журнал индексируется и архивируется:

в Российской государственной библиотеке;

Российском индексе научного цитирования (РИНЦ);

электронной библиотеке «КиберЛенинка».

Журнал является членом Cross Ref.

Материалы журнала доступны по лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.



INFORMATION FOR AUTHORS AND READERS OF THE JOURNAL

«Reference Materials» has a thematic focus and publishes results of basic and applied research of specialists working in the sphere of metrology and interdisciplinary sciences related to the issues of reference materials on the territory of the Russian Federation and abroad.

Priority tasks and areas of the journal consist in creating an open platform for the exchange of scientific information reflecting scientific views, results and achievements of basic and applied research of specialists working in the sphere of metrology and interdisciplinary sciences related to the issues of reference materials, as well as promotion of issues related to reference materials as a technical, regulatory and guidance base necessary for assuring uniformity and accuracy of measurements.

The published materials correspond to the group of specialties:

05.11.00 – instrument making, metrology and information-measuring instruments and systems;

on the following topics:

- methods of chemical analysis (chemical and physico-chemical methods, atomic and molecular spectroscopy, chromatography, x-ray spectroscopy, mass spectrometry, nuclear-physical methods of analysis, etc.);
- analytical instruments;
- mathematical support for chemical analysis;
- metrological assurance of chemical analysis;
- creating new scientific, technical, regulatory and guidance solutions ensuring enhancement of product quality;
- conducting basic scientific research into discovery and use of new physical effects in order to create new and perfect existing measurement methods and instruments of the highest accuracy;
- perfecting the system of measurement uniformity assurance in the country;
- developing and implementing new state measurement standards of measurement units allowing to increase uniformity and accuracy of measurements considerably.

The journal accepts for publication editorials and original articles, analytical, scientific and research, scientific and methodological materials, as well as materials intended for consultation and information; translations of published articles from foreign journals (with the consent of the right holder for the translation and publication); reviews; commentaries and event reports.

Any author who submits a manuscript that has not been published before and that is not intended for simultaneous publication in other periodicals can be published in the journal irrespective of the author's place of residence, nationality and having an academic degree or not. Reception of articles for publication in the journal is implemented on an ongoing basis.

SECTIONS:

Editorial

- Scientific and methodological approaches, concepts

Original papers

- Development, production of reference materials
- Use of reference materials
- Measurement standards
- Comparisons of reference materials
- Modern methods of analyzing substances and materials

Guidance papers

Norms. Standards

International standards

Translations

Conference proceedings

Info. News. Events

For complex expert evaluation, all manuscripts undergo «double-blind» review.

All reviewers are acknowledged experts in areas they are responsible for. Reviews are stored in the publishing house and the editorial office for 5 years.

The editorial staff sends the authors of the submitted materials copies of reviews or a substantiated refusal.

The editorial staff of the journal forwards copies of reviews to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation by request.

International directory of scientific publications:

Ulrichsweb Global Serials Directory;

The database of the All-Russian Institute for Scientific and Technical Information of the Russian Academy of Sciences (VINITI RAS).

The journal is indexed and archived in:

the Russian State Library,
Russian Science Citation Index (RSCI),
electronic library «CyberLeninka».

The journal is a member of Cross Ref.

The materials of the journal are available under
Creative Commons «Attribution» 4.0 license.



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

С целью повышения качества рукописей, публикуемых в журнале, и их соответствия международным требованиям, предъявляемым к научным публикациям, редакционная коллегия журнала просит авторов соблюдать правила, представленные ниже.

В журнале «Стандартные образцы» публикуются передовые и оригинальные статьи, материалы аналитического, научно-исследовательского, научно-методического, консультативного и информационного характера; переводы статей, опубликованных в зарубежных журналах (при согласии правообладателя на перевод и публикацию); обзоры; комментарии и отчеты о мероприятиях.

Не допускается направление в редакцию уже опубликованных статей или статей, отправленных на публикацию в другие журналы.

Мониторинг несанкционированного цитирования осуществляется с помощью системы «Антиплагиат».

Журнал приветствует статьи, имеющие потенциально высокий импакт-фактор и/или содержащие материал о значительных достижениях в указанных направлениях.

Условия опубликования статьи:

- представляемая для публикации статья должна быть ранее нигде не опубликованной, актуальной, обладать новизной, содержать постановку задач (проблем), описание основных результатов исследования, полученных автором, выводы;
- соответствовать правилам оформления, представленным ниже (а также на сайте журнала);
- с авторов плата за публикацию не взимается, авторское вознаграждение не выплачивается;
- статьи, содержащие результаты диссертационных работ, публикуются вне очереди.

Правила предоставления статьи:

- статья направляется в редакцию журнала по адресу: 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4, ФГУП «УНИИМ», главному редактору или ответственному секретарю на e-mail: taraeva@uniim.ru;
- статья представляется в бумажном виде и на электронном носителе (по e-mail или на диске) в формате Microsoft Word. Бумажный вариант должен полностью соответствовать электронному;
- текст статьи тщательно вычитывается и подписывается автором(ами), который(е) несет(ут) ответственность за научно-теоретический уровень публикуемого материала;
- при подаче статьи в редакцию автор соглашается с положениями лицензионного договора, размещенного на сайте журнала.

Правила оформления статьи:

При наборе статьи рекомендуется учитывать следующее:

1. Шрифт – Times New Roman, размер – 12 пт, межстрочный интервал – одинарный, форматирование – по ширине; все поля – по 20 мм, нумерация страниц обязательна. Объем статьи – до 20 страниц формата А4 (если статья превышает

этот объем, то редакция вправе публиковать статью частями, в 2 номерах). Особое внимание следует уделить качеству перевода метаданных статьи на английский язык. Желательно, чтобы перевод был выполнен носителем английского языка.

2. Необходимо указать УДК (<http://www.udk-codes.net>).

3. Заголовок статьи лаконично (не более 10 слов) и точно отражает содержание статьи, тематику и результаты проведенного научного исследования.

Приводится на русском и английском языках.

4. Аффiliation авторов. И.О.Ф. автора; полное наименование организации (сокращенное наименование организации), г. Город, Российская Федерация; ORCID; e-mail.

Очередность упоминания авторов напрямую зависит от их вклада в выполненную работу. Первым указывается автор, внесший наибольший вклад. При формировании перечня авторов необходимо соблюдать этические нормы соавторства, разработанные COPE (Committee on Publishing Ethics, <http://publicationethics.org>) (см. главу 4).

5. Аннотация на русском языке: выполняет функцию расширенного названия статьи и представляет ее содержание. Включает в себя основные разделы: Введение; Материалы и методы; Результаты исследования; Обсуждение и заключение.

Аннотация на английском языке, Abstract, информирует читателя об основных положениях статьи. Кратко обобщает исходные данные, цель, методы, результаты, выводы и область применения результатов всей работы. Abstract состоит из 200–250 слов. Abstract четко обозначает следующие составные части: Introduction; materials and methods; results; Discussion and Conclusion.

6. Ключевые слова (8–12 слов / фраз) являются поисковым образом научной статьи. В связи с этим они отражают основные положения, достижения, результаты, терминологию научного исследования. Приводятся на русском и английском языках.

7. Благодарности. В этом разделе упоминаются люди, помогавшие автору подготовить настоящую статью; организации, оказавшие финансовую поддержку. Хорошим тоном считается выражение благодарности анонимным рецензентам. Приводятся на русском и английском языках.

8. Основной текст статьи излагается на русском или английском языках и содержит следующие обязательные разделы:

1) Введение – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые необходимо решить, значение для развития определенной отрасли науки или практической деятельности.

2) Обзор литературы. Описываются основные (последние по времени) исследования и публикации, на которые опирается автор; современные взгляды на проблему; трудности при разработке данной темы; выделение нерешенных вопросов в пределах общей проблемы, которым посвящена статья.

3) Материалы и методы. В данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов (наблюдение, опрос, тестирование, эксперимент, лабораторный опыт и т.д.).

4) Результаты исследования. Это основной раздел, цель которого при помощи анализа, обобщения и разъяснения данных доказать рабочую гипотезу (гипотезы). Результаты исследования излагаются кратко, но при этом содержат достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также обосновывается, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков, таблиц, схем и т.д. оформляются на русском и английском языках.

5) Обсуждение и заключение. В заключении суммируются результаты осмысления темы, делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

6) Благодарности. В этом разделе упоминаются люди, помогавшие автору подготовить настоящую статью; организации, оказавшие финансовую поддержку. Хорошим тоном считается выражение благодарности анонимным рецензентам. Приводятся на русском и английском языках.

7) Вклад соавторов. В конце рукописи рекомендуется включить примечание, в котором разъясняется фактический вклад каждого соавтора в выполненную работу. Приводится на русском и английском языках.

9. Библиографическое описание документов оформляется в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.5–2008. Ссылаться нужно в первую очередь на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Желательно использовать 20–40 источников. Из них

за последние 3 года – не менее 50 %, иностранных – не менее пяти источников, самоцитирование – не более трех источников. Следует указать DOI или адрес доступа в сети Интернет. Оформляется на русском и английском языках.

10. Аффiliation авторов. Ф.И.О. (полное), ученое звание, должность, организация(-и), адрес организации(-й) (требуется указать все места работы автора, в которых выполнялись исследования (постоянное место, место выполнения проекта и др.)), ORCID, электронная почта, телефон, почтовый адрес для отправки авторского экземпляра. Приводится на русском и английском языках.

Правила рецензирования статьи

В журнале «Стандартные образцы» принято «двойное слепое» (рецензент и автор не знают имен друг друга) рецензирование статей. Рецензент на основании анализа статьи принимает решение рекомендовать статью к публикации (без доработки или с доработкой) или статью отклонить. В случае несогласия автора статьи с замечаниями рецензента его мотивированное заявление рассматривается редакционной коллегией.

Политика редакции

Политика редакционной коллегии журнала базируется на современных юридических требованиях в отношении клеветы, авторского права, законности и плагиата, поддерживает Кодекс этики научных публикаций, сформулированный Комитетом по этике научных публикаций, и строится с учетом этических норм работы редакторов и издателей, закрепленных в Кодексе поведения и руководящих принципах наилучшей практики для редактора журнала и Кодексе поведения для издателя журнала, разработанных Комитетом по публикационной этике (COPE).

Допускается свободное воспроизведение материалов журнала в личных целях и свободное использование в информационных, научных, учебных и культурных целях в соответствии со ст. 1273 и 1274 гл. 70 ч. IV Гражданского кодекса РФ и лицензией Creative Commons CC BY 4.0. Иные виды использования возможны только после заключения соответствующих письменных соглашений с правообладателем.

Электронные версии статей размещаются на сайтах: журнала «Стандартные образцы», Российской государственной библиотеки, Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU, электронной библиотеки «КиберЛенинка».

Журнал распространяется платно по подписке в редакции или через подписные агентства.

Ответственный секретарь: Тараева Наталия Сергеевна, тел.: +7 (343) 350-72-42,

e-mail: taraeva@uniim.ru, uniim@uniim.ru

www.rmjournal.ru

© «Стандартные образцы», 2019

INFORMATION FOR AUTHORS

In order to improve the quality of manuscripts published in the journal and their compliance to the international requirements set for scientific publications, the editorial board of the journal asks the authors to observe the rules provided below.

The journal «Reference materials» publishes editorials and original articles, analytical, scientific and research, scientific and methodological materials, as well as materials intended for consultation and information; translations of published articles from foreign journals (with the consent of the right holder for the translation and publication); reviews; commentaries and event reports.

Submission of a paper that has been previously published or submitted for publication to other journals is not permitted.

Monitoring of unauthorized citations is provided by «Anti-plagiarism» service.

The journal gives preference to the articles with potentially high impact factor and/or containing significant advances in the indicated areas of science.

Conditions for paper publication:

- the paper submitted for publication must not have been previously published, must be relevant, have a new element, a problem statement, description of main results of the study, obtained by the author, conclusions;
- the paper submitted for publication must comply with the rules of formatting given below or on the website of the journal;
- there is no publication or royalty fee;
- papers containing results of thesis works are published on a priority basis.

Paper submission rules:

- the paper is submitted to the editorial office of the journal to the address: for Chief Editor «UNIIM», 4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation, or for Executive Secretary by e-mail: taraeva@uniim.ru;
- the paper is submitted in paper form and on electronic media (via e-mail or on disc) Microsoft Word format. The paper version must fully match the electronic version;
- the text of the paper must be proofread thoroughly and signed by the author(s) who is(are) responsible for the scientific and theoretical level of the material being published;
- upon submission of the paper to the editorial staff, the author accepts provisions of the license contract posted on the website of the journal.

Paper formatting rules:

The following points should be taken into consideration when typing the paper:

1. Font – Times New Roman, 12-point font size, line spacing – single line, indenting – justified; all margins – 20 mm each, page numbering is required. The paper shouldn't exceed the volume of 20 A4 pages (if the paper exceeds this limit, the editorial staff has the right to divide the paper for publication in two issues).
2. The title of the paper should be short (not more than 10 words) and informative and should cover the paper contents,

the subject-matter and results of the conducted scientific study. The title is to be provided in Russian and English.

3. Affiliation of authors. Full name of the author; full name of the organization (abbreviation for the organization), town/city, the Russian Federation; ORCID; e-mail.

4. The order in which authors are mentioned depends directly on their contribution to the performed work. The first to be indicated is the author who has made the largest contribution. When making a list of authors, it is necessary to comply with ethical standards pertaining to co-authorship norms established by COPE (the Committee on Publication Ethics, <http://publicationethics.org>) (see Chapter 4).

5. The Abstract in English (hereinafter referred to as Abstract) informs the reader about main provisions of the article. The abstract states briefly the input data, the aim, methods, results, conclusions and the field of application for the results of the whole work. The Abstract consists of 200–250 words. It consists of 4 distinct parts: *Introduction; materials and methods; results; Discussion and Conclusions*.

6. Keywords (8–12 words/phrases) constitute the searchcase of a scientific paper. For this reason, they should reflect basic statements, achievements, results and terminology of the study. They are to be provided in Russian and English.

7. Acknowledgements. This section should contain a reference to people who helped the author to prepare the present paper, organizations that provided financial support. It is considered good form to express gratitude to anonymous reviewers. The acknowledgements are to be provided in Russian and English.

8. The main body of the article should be presented in Russian or in English and contains the following compulsory sections:

1) Introduction is a definition of the scientific problem, its relevance, its connection with the chief tasks to be solved, its importance for the development of a definite area of science or for practical activities.

2) Literature review. It is necessary to describe the principal (most recent) studies and publications relied upon by the author;

modern views on the issue; difficulties in the development of the subject; the allotment of the outstanding issues within the general problem of the article.

3) Materials and methods. This section describes the process of the experiment, procedures and equipment used; provides detailed information about the object of research; indicates the sequence of conducting research and justifies the choice of the methods used (observation, survey, test, experiment, laboratory test, etc.).

4) Results. This is the main section, which aims to prove a working hypothesis (or hypotheses) by analysis, synthesis

and data clarification. The study results should be presented briefly, but at the same time contain enough information for the evaluation of conclusions made by the author. The choice of these data should be justified as well. All titles, signatures, and structural elements of graphs, tables, charts etc. should be in Russian and in English.

5) Discussion and conclusion. The conclusion contains results of reflection on the given topic, generalizations and recommendations resulting from the work, their practical significance is emphasized. Also, main directions for further research in this area are indicated.

6) Acknowledgements. This section should contain a reference to people who helped the author to prepare the present paper, organizations that provided financial support. It is considered good form to express gratitude to anonymous reviewers. The acknowledgements are to be provided in Russian and English.

7) Authors' contributions. At the end of the manuscript, authors should explain in the notes the actual contribution of each co-author to the work performed. It is to be provided in Russian and English.

9. Bibliography entries for documents should be drawn up according to GOST R 7.0.5–2008.

One should primarily refer to original sources from scientific journals included into global citation indexes.

It is advisable to refer to 20–40 sources. Out of them: not less than 50% must be published within the past 3 years, not less than 5 sources should be foreign and not more than 5 sources should be self-citations. DOI or URL should be indicated. The bibliography is to be provided in Russian and English.

10. Affiliation of authors. Full name, academic title, position held, the name of the organization(s), the address of the organization(s) (all

the places where the author's study was conducted are to be indicated (permanent place, place where the project took place, etc.)), ORCID ID, e-mail, phone number, postal address for delivery of the author's copy. This information is to be provided in Russian and English.

Paper review rules

The journal «Reference Materials» uses double-blind review (the reviewer and the author do not know each other's names).

A reviewer analyses an article and decides whether to recommend it for publication (after revision of without it), or to refuse it. In case of noncompliance of the author with the comment of the reviewer, his motivated statement is considered by the editorial board.

Editorial Staff policy

The Editorial Staff's policy is based on modern legal requirements concerning libel, copyright, legitimacy, plagiarism and supports Academic Periodicals Ethical Codex stated by the Committee on Publication Ethics and it is formed taking into account standards of ethics of editors' and publishers' work established by Code of Conduct and Best Practice Guidelines for Journal Editors and Code of Conduct for Journal Publishers, developed by the Committee on Publication Ethics (COPE).

Free recall of journal's material is allowed for personal purposes. Free use is permitted for informational, academic, educational and cultural purposes in compliance with paragraphs 1273 and 1274 of chapter 70, part IV of Civil Codex of Russia and license Creative Commons CC BY 4.0. Other types of use are possible only after making agreements in writing with the copyright holder.

Electronic versions of papers are posted on the websites of the journal «Reference Materials»; the Russian State Library; the Scientific Electronic Library eLIBRARY.RU; the Electronic Library CyberLeninka.

The journal is distributed by paid subscription at the editorial office or through subscription agencies.

Executive Secretary – Natalia S. Taraeva,
tel.: +7 (343) 350-72-42,
e-mail: taraeva@uniim.ru, uniim@uniim.ru
www.rmjournal.ru

© «Reference Materials», 2019

the 1990s, the number of people in the world who are under 15 years of age is expected to increase from 1.5 billion to 2.2 billion.

As the world's population grows, the demand for food and other resources will increase. This will put pressure on the environment and on the world's food supply.

One way to meet this demand is to increase the amount of food that is produced. This can be done by using more land for agriculture, by using more water, or by using more fertilizers.

Another way to meet this demand is to increase the efficiency of food production. This can be done by using better farming techniques, by using better seeds, or by using better fertilizers.

There are many ways to meet the world's growing demand for food and other resources. It is up to us to decide which way is best.

One of the most important things we can do is to make sure that we are using our resources wisely. This means that we need to be careful about how we use land, water, and fertilizers.

Another important thing we can do is to make sure that we are using the best farming techniques. This means that we need to be careful about how we plant our crops and how we care for them.

There are many other things we can do to meet the world's growing demand for food and other resources. It is up to us to decide which way is best.

One of the most important things we can do is to make sure that we are using our resources wisely. This means that we need to be careful about how we use land, water, and fertilizers.

Another important thing we can do is to make sure that we are using the best farming techniques. This means that we need to be careful about how we plant our crops and how we care for them.

There are many other things we can do to meet the world's growing demand for food and other resources. It is up to us to decide which way is best.

One of the most important things we can do is to make sure that we are using our resources wisely. This means that we need to be careful about how we use land, water, and fertilizers.

Another important thing we can do is to make sure that we are using the best farming techniques. This means that we need to be careful about how we plant our crops and how we care for them.

There are many other things we can do to meet the world's growing demand for food and other resources. It is up to us to decide which way is best.

One of the most important things we can do is to make sure that we are using our resources wisely. This means that we need to be careful about how we use land, water, and fertilizers.

Another important thing we can do is to make sure that we are using the best farming techniques. This means that we need to be careful about how we plant our crops and how we care for them.

There are many other things we can do to meet the world's growing demand for food and other resources. It is up to us to decide which way is best.

