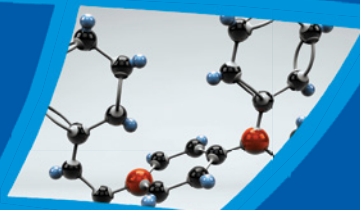
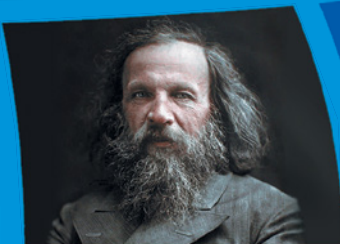


ISSN 2687-0886

ЭТАЛОНЫ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Том
Vol. **18**

№ **2**
2022



**Measurement standards
Reference materials**



ВНИИМ
им. Д. И. Менделеева

Свидетельство о регистрации СМИ – ПИ № ФС 77–78423
от 29.05.2020 г.
ISSN 2687-0886 (Print)
ISSN 0000-0000 (Online)

УЧРЕДИТЕЛЬ ЖУРНАЛА

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ»)
190005, г. Санкт-Петербург, проспект Московский, 19.

РЕДАКЦИЯ И ИЗДАТЕЛЬ

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4.
Телефон, факс: + 7 (343) 350-72-42, 350-60-68.
e-mail: uniim@uniim.ru. www.rmjournal.ru

Основной целью журнала является развитие научно-технических знаний в области метрологии. Приоритетная задача журнала состоит в создании открытой площадки для обмена информацией, отражающей результаты научных и прикладных исследований, которые связаны с вопросами разработки и внедрения эталонов единиц физических величин; стандартных образцов как средств передачи единицы величины, а также с вопросами разработки новых подходов создания и применения стандартных образцов. В журнале также публикуются исследования по изысканию и использованию физических и химических эффектов с целью создания новых и совершенствования существующих методов и средств измерений высшей точности; освещаются нормативные документы и международные работы, связанные со средствами измерений высшей точности и стандартными образцами.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Медведевских Сергей Викторович
канд. техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Окрепилов Михаил Владимирович
д-р техн. наук, доцент, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Собина Егор Павлович
д-р техн. наук, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Екатеринбург, Россия

Кремлева Ольга Николаевна
УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Екатеринбург, Россия

Журнал издается с 2005 г., до 2020 г. журнал издавался под названием «Стандартные образцы». Периодичность издания – 4 раза в год.

Журнал входит в список рекомендованных для публикации ВАК по группе специальностей 05.11.00 – приборостроение, метрология и информационно-измерительные приборы и системы; список Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science. Электронные версии статей размещены на сайте журнала, Российской государственной библиотеки, Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU, электронной библиотеки «КиберЛенинка», Google Scholar, в базах данных Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН) и др.

Все права на наименование, авторские права на публикацию защищены. За достоверность информации, опубликованной в статьях и рекламных материалах, а также за то, что в материалах не содержится данных, не подлежащих открытой публикации, ответственность несут авторы и рекламодатели. Мнение редакции не всегда совпадает с точкой зрения авторов статей.

ЭТАЛОНЫ. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Ежеквартальный научно-технический журнал

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Катков Александр Сергеевич
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Конопелько Леонид Алексеевич
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Крылов Анатолий Иванович
д-р хим. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Литвинов Борис Яковлевич
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Осинцева Елена Валерьевна
канд. хим. наук, ООО «Югра-ПГС»,
г. Сургут, Россия

Походун Анатолий Иванович
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Слаев Валерий Абдуллович
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Степановских Валерий Васильевич
канд. техн. наук, ЗАО «Институт стандартных образцов»,
г. Екатеринбург, Россия

Сясько Владимир Александрович
д-р техн. наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Чуновкина Анна Гурьевна
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

Шелехова Наталья Викторовна
д-р техн. наук, ВНИИПБТ – филиал ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии»,
Москва, Россия

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Когновицкая Елена Андреевна
канд. физ.-мат. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Тараева Наталия Сергеевна

КОРРЕКТОР

Бортникова Алена Валерьевна

ВЕРСТКА, ЦВЕТКОРРЕКЦИЯ

Таскаев Владислав Васильевич

Подписной индекс в каталоге агентств «Пресса России» – 10263.

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

Подписано в печать 30.06.2022.
Дата выхода в свет 30.06.2022.
Формат 60×90 1/8. Печать офсетная.
Бумага ВХИ. Усл. печ. л. 11,16.
Тираж 200 экз. Заказ № 16371.

ООО Издательство и типография «Альфа Принт»,
620049, Свердловская область, г. Екатеринбург, пер. Автоматики, д. 2
Тел: (343) 222–00–34.



Mass media registration certificate – PI No FS77–78423
of 29 May 2020
ISSN 2687-0886 (Print)
ISSN 0000-0000 (Online)

FOUNDER:

D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia

EDITORIAL OFFICE & PUBLISHER

UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
4 Krasnoarmeyskaya St., Yekaterinburg, 620075, Russia.
Telephone, fax: +7 (343) 350-72-42, 350-60-68
e-mail: uniim@uniim.ru. www.rmjournal.ru

The main purpose of the journal is the consolidation of scientific and technical knowledge in the field of metrology. The priority task of the journal is to create an open platform for the exchange of information reflecting the results of scientific and applied research related to the development and implementation of measurement standards, as well as new approaches in the field of creation and application of reference materials. The journal also publishes research on the discovery and use of physical and chemical effects in order to create new and improve existing methods and measuring instruments of the highest accuracy; normative documents and international works related to measuring instruments of the highest accuracy and reference materials are covered.

EDITOR-IN-CHIEF

Sergey V. Medvedevskikh
Cand. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

DEPUTY CHIEF EDITOR

Mikhail V. Okrepilov
Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

EDITORIAL TEAM

Egor P. Sobina
Dr. Sci. (Eng.), UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute
for Metrology, Yekaterinburg, Russia

Olga N. Kremleva
UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Yekaterinburg, Russia

The journal has been published since 2005, until 2020 the journal was published under the name “Reference materials”. The frequency of publication is 4 times a year.

The journal is included in the list recommended for publication by the Higher Attestation Commission for the group of specialties 05.11.00. Instrumentation Engineering, Metrology and Information-Measuring Devices and Systems; Russian Science Citation Index (RSCI) list on the Web of Science platform. Electronic versions of the articles are posted on the website of the journal, the Russian State Library, the Scientific Electronic Library eLIBRARY.RU, the CyberLeninka electronic library, Google Scholar, the databases of the All-Russian Institute of Scientific and Technical Information of the Russian Academy of Sciences (VINITI RAS), etc.

All rights reserved. Authors and advertisers are responsible for the accuracy of the information published in articles and advertising materials, as well as for the fact that the materials do not contain data that are not subject to open publication. The opinion of the editors does not always coincide with the authors' view.

EDITORIAL BOARD

Anna G. Chunovkina
Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Aleksandr S. Katkov
Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Leonid A. Konopelko
Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Anatoliy I. Krylov
Dr. Sci. (Chem.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Boris Ya. Litvinov
Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Elena V. Osintseva
Cand. Sci. (Chem.), Yugra-PGS, Surgut, Russia

Anatoliy I. Pokhodun
Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Valeriy A. Slayev
Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Valeriy V. Stepanovskikh
Cand. Sci. (Eng.), Institute for Reference Materials,
Yekaterinburg, Russia

Vladimir A. Syasko
Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University,
Saint Petersburg, Russia

Natalya V. Shelekhova
Dr. Sci. (Eng.), Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology,
Moscow, Russia

EXECUTIVE SECRETARY

Elena A. Kognovitskaya
Cand. Sci. (Phys.-Math.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

TECHNICAL SECRETARY

Natalia S. Taraeva
UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Yekaterinburg, Russia

PROOF-READER

Alena V. Bortnikova

LAYOUT, COLOUR CORRECTION

Vladislav V. Taskaev

Subscription index in catalogue of agencies “Pressa Rossii” – 10263

Reprinting of materials in whole or in part for educational or research purposes is possible only with reference to the journal's imprint with the obligatory indication of the copyright holder and the authors' names.

Signed for printing: 30.06.2022.
Date of publication: 30.06.2022.
Sheet size 60×90 1/8. Offset printing.
Royal paper. Conventional printed sheets 11,16.
Number of copies 200. Order No 16371.

LLC Publishing and Printing House «Alfa Print»
620049, Sverdlovskaya oblast', Yekaterinburg, Avtomatiki ave., 2



СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

- | | | |
|--|-----------|--|
| Михеева А. Ю., Крылов А. И.,
Будко А. Г. | 5 | Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки |
| Ступакова Г. А., Игнатъева Е. Э.,
Щиплецова Т. И., Митрофанов Д. К. | 19 | Разработка и исследование стандартных образцов предприятия состава почв, трансформированных техногенным воздействием |
| Голынец О. С., Сергеева А. С.,
Крашенинина М. П., Шохина О. С. | 35 | Разработка методик измерений для характеристики стандартных образцов углеводного состава молочных продуктов |

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

- | | | |
|---|-----------|--|
| Мельник Е. А., Сысолятина А. А.,
Холмогорова А. С.,
Неудачина Л. К., Осипова В. А.,
Пестов А. В. | 57 | Селективная сорбция ионов серебра из водных растворов поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном) |
|---|-----------|--|

ЭТАЛОНЫ

- | | | |
|------------------|-----------|--|
| Чернышенко А. А. | 73 | Развитие системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений: на примере ВНИИМ им. Д. И. Менделеева |
|------------------|-----------|--|

РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В ФЕДЕРАЛЬНОМ ИНФОРМАЦИОННОМ ФОНДЕ

- | | | |
|--------------|-----------|---|
| Сулова В. В. | 89 | Сведения о новых типах стандартных образцов |
|--------------|-----------|---|



REFERENCE MATERIALS

- | | | |
|--|-----------|---|
| Mikheeva A. Y., Krylov A. I., Budko A. G. | 5 | An Algorithm for Determining the Purity of Organic Substances, Suitable for Separation or Purification By Distillation |
| Stupakova G. A., Ignatyeva E. E., Shchipletova T. I., Mitrofanov D. K. | 19 | Development of In-House Reference Materials for the Composition of Soils Polluted with Heavy Metals |
| Golynets O. S., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P., Shokhina O. S. | 35 | Development of Measurement Procedures for the Characterization of Reference Materials for Carbohydrate Composition of Dairy Products |

MODERN METHODS OF MATTERS AND MATERIALS ANALYSIS

- | | | |
|--|-----------|---|
| Melnik E. A., Sysolyatina A. A., Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., Osipova V. A., Pestov A. V. | 57 | Selective Sorption of Silver Ions from Aqueous Solutions Using Poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane) |
|--|-----------|---|

MEASUREMENT STANDARDS

- | | | |
|--------------------|-----------|---|
| Chernyshenko A. A. | 73 | Development of the Metrological Support System in the Field of Vacuum Measurements in the Works of D.I. Mendeleyev Institute for Metrology |
|--------------------|-----------|---|

ASPECTS OF MAINTAINING THE STATE REGISTER OF TYPE APPROVED REFERENCE MATERIALS

- | | | |
|---------------|-----------|---|
| Suslova V. V. | 89 | Data on new Reference Materials Approved in 2021 |
|---------------|-----------|---|



СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК : 547.53:543.51:66.021.2.3.048:621.317.089.68

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>



Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки

А. Ю. Михеева  , А. И. Крылов, А. Г. Будко 

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», Санкт-Петербург, Россия

 a.mikheva@vniim.ru

Аннотация: В статье обсуждены особенности использования широко применяемого в РФ метода массового баланса (МБ) для определения чистоты выбранной группы органических компонентов – веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки (ВПП). Модель МБ была адаптирована для ВПП, и затем был разработан оптимизированный алгоритм определения чистоты данных компонентов. На примере бензола продемонстрирована работоспособность и эффективность предложенного подхода, который включал в себя модель МБ и алгоритм исследований. Подход успешно реализован на государственном первичном эталоне ГЭТ 208: с помощью алгоритма воспроизведены единицы массовой доли основного компонента в бензоле, толуоле, н-гептане, изооктане, н-додекане, н-гексадекане, пропанол-1, пропанол-2, н-октаноле. Аттестованные чистые вещества использованы для создания стандартных образцов утвержденного типа (ГСО) состава соответствующих органических соединений. Предложенный подход может быть применен в дальнейшем для оперативного расширения номенклатуры СО состава органических компонентов.

Ключевые слова: вещества, пригодные к очистке и выделению методом перегонки, чистые органические вещества, массовая доля основного компонента, метод массового баланса, метрологическая прослеживаемость, примесные компоненты, бюджет неопределенности

Используемые сокращения: МБ – массовый баланс; ВПП – вещества, пригодные к выделению или очистке методом перегонки; ГСО – стандартный образец утвержденного типа; qЯМР – количественный ядерный магнитный резонанс; РС – родственные соединения; ЛОС – летучие органические соединения; НС – нелетучие соединения; ОК – основной компонент; ГХ – газовая хроматография; ГХ–МС – газовая хроматография-масс-спектрометрия; ИСП–МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой; ТГА – термогравиметрический анализ; ПИД – пламенно ионизационный детектор; СКО – среднее квадратическое отклонение

Ссылка при цитировании: Михеева А. Ю., Крылов А. И., Будко А. Г. Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 4–18. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>

Статья поступила в редакцию 03.02.2022; одобрена после рецензирования 18.03.2022; принята к публикации 25.06.2022.

REFERENCE MATERIALS

Scientific Article

An Algorithm for Determining the Purity of Organic Substances, Suitable for Separation or Purification by Distillation

Alena Y. Mikheeva  , Anatoliy I. Krylov, Alexandra G. Budko 

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
 a.mikheva@vniim.ru

Abstract: The article discusses the features of using the mass balance (MB) method widely used in the Russian Federation to determine the purity of a selected group of organic components – such substances, and the MB model was adapted for substances suitable for separation or purification by distillation. Then an optimized algorithm for determining the purity of these components was developed. The operability and efficiency of the proposed approach is demonstrated on the example of benzene. The approach included the MB model and research algorithm. It has been successfully implemented on the State Primary Standard GET 208; the units of the mass fraction of the main component in benzene, toluene, n-heptane, isooctane, n-dodecane, n-hexadecane, propane-1, propane-2, n-octanol are reproduced using the algorithm. Certified pure substances were used to create certified reference materials (CRMs) for the composition of the corresponding organic compounds. The proposed approach can be applied in the future for the rapid expansion of the list of GSOs for the composition of organic components.

Keywords: substances suitable for separation or purification by distillation, pure organic substances, mass fraction of the main component, mass balance method, metrological traceability, impurity components, uncertainty budget

Abbreviations used: MB – mass balance; CRM – certified reference material; qNMR – quantitative nuclear magnetic resonance; RC – related compound; VOC – volatile organic compound; NVC – non-volatile compound; MC – main component; GC – gas chromatography; GC–MS – gas chromatography-mass spectrometry; ICP–MS – inductively coupled plasma mass spectrometry; TGA – thermogravimetric analysis; FID – flame ionization detector; RMSD – root-mean-square deviation

For citation: Mikheeva A. Y., Krylov A. I., Budko A. G. An algorithm for determining the purity of organic substances suitable for separation or purification by distillation *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):5-18. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18> (In Russ.).

The article was submitted 03.02.2022; approved after reviewing 18.03.2022; accepted for publication 25.06.2022.

Введение

Чистые вещества широко используются в ОА для поверки и калибровки аналитического оборудования, а также для выполнения измерений как с помощью специализированных приборов, так и с использованием методик измерений. Метрологическая прослеживаемость результатов поверки, калибровки и измерений органического соединения до международной системы единиц СИ, как правило, достигается за счет применения первичного калибровочного материала – органического компонента, чистота которого была установлена таким образом, который обеспечивает прослеживаемость в пределах установленной неопределенности до СИ [1, 2]. Таким

образом, определение массовой доли основного компонента в чистом органическом веществе (чистоты вещества) – важная аналитическая и метрологическая задача, решение которой напрямую связано с точностью и достоверностью результатов измерений.

Цель, методология проведенного исследования

В рамках проведенного исследования ставилась цель адаптировать модель МБ для органических веществ, пригодных для выделения и очистки методом перегонки, а также разработать оптимизированный алгоритм определения чистоты такого рода компонентов.

На настоящий момент применяют два основных подхода к определению чистоты органических компонентов: метод прямого измерения – количественный ядерный магнитный резонанс (qЯМР) и косвенный метод, основанный на расчете массового баланса (МБ) [2]. Это два принципиально разных способа, и ни один из них не является самодостаточным – каждый имеет неоспоримые преимущества и естественные ограничения, связанные со спецификой измерений. Другие аналитические техники, измеряющие интегральные характеристики органического вещества (титриметрия, криометрия, калориметрия), очень полезны для получения дополнительной подтверждающей информации, но не могут быть приняты в качестве основных или единственных методов характеристики [2–4].

Метод qЯМР не внедрен в практику в Российской Федерации (вероятно, по причине высокой стоимости оборудования изначальных серьезных эксплуатационных затрат). В данной статье обсуждаются особенности использования широко применяемого в РФ метода МБ в части определения чистоты выбранной группы органических компонентов – веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки (далее – ВПП).

Напомним, что в основе метода МБ лежит принцип «100 % минус сумма примесей», который предполагает измерение четырех обязательных групп примесей (родственные соединения – РС, летучие органические соединения – ЛОС, нелетучие соединения – НС, вода) и последующий расчет массовой доли основного компонента (ОК) на основе полученных результатов измерений в соответствии [2, 3]. Алгоритмы исследований вещества методом МБ могут существенно варьироваться в зависимости от химической природы основного и примесных компонентов, применяемой технологии производства, условий транспортирования и хранения материала и т. д. Не вызывает сомнений, что объем экспериментов должен обеспечивать всестороннее изучение органического вещества и быть достаточным в рамках заявленной расширенной неопределенности. С другой стороны, в интересах рационального использования ресурсов (временных, человеческих, амортизационных) лаборатории всегда важно оптимизировать этот процесс и исключить избыточные измерения. Таким образом, выбор или создание адекватной модели МБ для индивидуального органического вещества или нескольких однотипных соединений – первый и необходимый этап процедуры аттестации.

При всем разнообразии органические соединения могут быть систематизированы относительно выбранных релевантных характеристик. В химии традиционно

разделение органических соединений на группы и классы, которые объединяют вещества, сходные по химическому строению. Дифференциация может быть выполнена на основе других признаков, важных для конкретной задачи, например, агрегатного состояния вещества (твердые, жидкие, газообразные), специфики перехода между агрегатными состояниями (перегонка, возгонка, пиролиз) или термической устойчивости (термостабильные, термолабильные). Нами принято в качестве ключевого ограничительного признака пригодность органических веществ к перегонке при атмосферном или пониженном давлении. Иными словами, выбранные вещества должны быть жидкостями при нормальном давлении и температуре окружающей среды и при этом достаточно термоустойчивыми, чтобы перегоняться без разложения. Соответствие данному требованию позволяет оптимизировать модель МБ и разработать единый алгоритм определения чистоты для такого рода соединений.

Значительная часть ВПП являются представителями группы летучих органических соединений – ЛОС¹. Следовательно, примеси РС и примеси ЛОС – это одни и те же компоненты (далее – РС/ЛОС), которые могут быть измерены одновременно – прямым вводом без приготовления органических растворов и внутри одного хроматографического анализа. Более того, «по условиям задачи», все ВПП – это летучие термостабильные жидкости, которые могут быть проанализированы методом газовой хроматографии (ГХ) с разного типа детекторами. Следовательно, гибридный метод, сочетающий ГХ и масс-спектрометрию с электронной ионизацией (ГХ–МС) с применением библиотек масс-спектров NIST и/или Wiley², представляется оптимальным способом подтверждения идентичности основного компонента и идентификации примесей РС/ЛОС.

В большинстве случаев одним из этапов технологической схемы производства ВПП является перегонка [5, 6]. Для нас это важно, поскольку дает основание полагать, что присутствие в ОК примесей НС маловероятно³ и в первую очередь в целевую фракцию могут попасть примеси, температуры кипения которых и основного компонента близки. Следовательно, именно

¹ Согласно ГОСТ Р ИСО 16000-5-2009 к ЛОС отнесены органические соединения с температурами кипения в диапазоне от 50 до 260 °C.

² NIST Chemistry WebBook [website]. <https://doi.org/10.18434/T4D303>; Wiley Registry™ of Mass Spectral Data, 12th Edition.

³ Маловероятно, хотя не невозможно, например, в результате разбрызгивания кубовой жидкости при перегонке и/или вымывания тех или иных химических веществ из аппаратуры, применяемой для очистки и т. д. [7, 8].

на примесях РС (в нашем случае – РС/ЛОС) должно быть сосредоточено основное внимание при аттестации.

Примеси НС могут быть измерены тремя методами. Два из них – масс-спектрометрия с ионизацией в индуктивно связанной плазме (ИСП-МС) и термогравиметрический анализ (ТГА) – пригодны для большинства органических компонентов, а последний – гравиметрия (взвешивание до и после удаления ОК, РС/ЛОС и воды при подходящем давлении) – реализуем только для ВПП.

Метод ИСП-МС является универсальным и традиционным для МБ, но, строго говоря, в данном случае мы измеряем не НС, а элементы и не имеем информации о форме, в которой они присутствуют в органическом веществе (чистый элемент, оксид, гидроксид, соль и др.). Следовательно, неопределенность измерений должна включать вклад, отражающий такое незнание. С этой точки зрения, гравиметрия выглядит предпочтительнее, поскольку позволяет измерить интегральное значение массовой доли НС первичным методом без использования расчетных коэффициентов. Кроме того, техника ИСП-МС/МС значительно сложнее в части приборного оформления и процедуры измерений компонентов, и в данном случае ее использование не оправдано.

Выбор между ТГА и гравиметрией определяется доступностью и стоимостью аттестуемого материала. При наличии априорной информации о содержании НС (например, из Паспорта на чистое вещество) имеет смысл оценить ожидаемый уровень НС (в большинстве случаев массовая доля нелетучего остатка на порядок или два ниже вероятного содержания РС) и, возможно, принять решение о сокращении программы исследований в целом – исключить измерения НС.

Таким образом, перечень обязательных к определению групп примесей для ВПП сокращается до двух

обязательных – РС/ЛОС и воды, и опционально – НС, в результате чего модель МБ для ВПП становится более простой и технологичной (см. табл. 1), и алгоритм аттестации может быть оптимизирован с учетом специфики данных.

При работе с ВПП может быть сделан следующий шаг в направлении унификации процедуры аттестации в целом и повышения точности определения массовой доли ОК. Предположим, мы не располагаем информацией о способах промышленной очистки вещества или сомневаемся в качестве ее выполнения. И принимаем решение, что перед аттестацией ВПП будут подвергнуты предварительной подготовке – перегонк⁴ при подходящем давлении с целью отобрать узкую фракцию кипения основного компонента и удалить из материала более и/или менее летучие (или нелетучие) примеси. В этом случае одновременно решаются две взаимосвязанные задачи: во-первых, сокращается абсолютное количество примесей, и, как следствие, увеличивается массовая доля основного компонента и уменьшается неопределенность измерения чистоты, и, во-вторых, сокращаются ресурсозатраты (временные и человеческие) на процедуру аттестации в ее высокотехнологичной части. Алгоритм аттестации, включающий предварительную перегонку ВПП, представлен на рис. 1.

Рассмотрим порядок работы с алгоритмом более детально. Блок 1 предполагает анализ чистого вещества методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). ПИД является универсальным регистратором для большинства органических компонентов и позволяет получить предварительную информацию о чистоте вещества, а также оценить количество и содержание зарегистрированных

⁴Перегонка в лабораторных условиях с дефлегматором (ректификация), позволяющая разделить компоненты с разницей температур кипения 15°C и более.

Таблица 1. Модель массового баланса для ВПП

Table 1. The mass balance model for substances suitable for separation or purification by distillation

Тип исследований	Аналитический метод
Идентификация (подтверждение идентичности) основного компонента	ГХ–МС
Массовая доля примесей родственных соединений/летучих органических соединений (РС/ЛОС)	ГХ-ПИД ГХ–МС
Массовая доля примеси воды	Кулонометрическое титрование методом К. Фишера
Массовая доля примесей нелетучих соединений (НС)	Гравиметрия ТГА

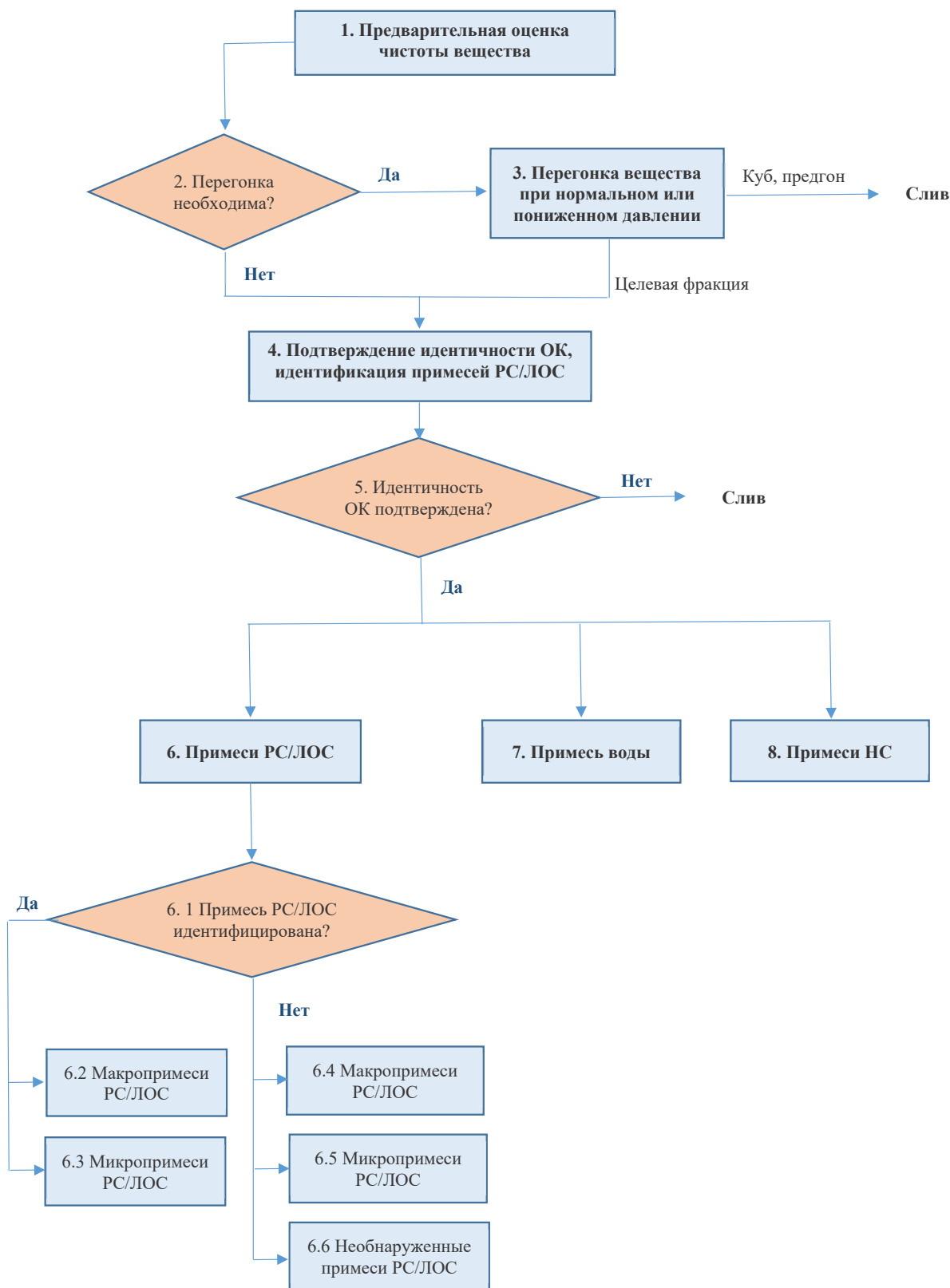


Рис. 1. Алгоритм определения чистоты ВПП

Fig. 1. The algorithm for purity determination of substances suitable for separation or purification by distillation

примесей методом нормализации. На основании полученных результатов принимают решение о целесообразности перегонки ВПП (блок 2). Далее вещество без предварительной подготовки или целевую фракцию основного компонента, полученную после перегонки (блок 3), анализируют методом ГХ–МС для подтверждения идентичности основного компонента и идентификации примесей РС/ЛОС. В случае положительного результата идентификации ОК продолжают характеристику вещества – измеряют содержание примесей воды, РС/ЛОС и опционально НС (блоки 6, 7, 8). Измерение остаточного содержания воды выполняют прямым методом – с помощью кулонометрического титрования по К. Фишеру. Для измерений РС/ЛОС используют методы ГХ–МС или ГХ–ПВД, выбирая оптимальный метод на основании результатов идентификации примесей⁵ (блок 6.1). Градуировку выбранного аналитического оборудования выполняют методом внешнего или внутреннего стандарта с применением соответствующих калибрантов. При выборе способа измерений каждой примеси принимают во внимание данные об идентификации и рассматривают комбинацию двух параметров – уровня содержания примеси (макро – мажорная примесь, микро – минорная примесь) и доступности аутентичного калибранта (блоки 6.2–6.5). Понятно, что чем больше содержание примесного компонента, тем более значим его вклад в аттестованное значение массовой доли ОК и суммарную стандартную неопределенность. По этой причине измерение содержания мажорных компонентов выполняют по аутентичным калибрантам, гарантирующим полное соответствие факторов отклика. Для минорных соединений принимают допущение об одинаковости факторов отклика внутри группы конгенов и выбирают наиболее близкий по химической природе калибрانت из имеющихся в наличии в лаборатории. Когда идентифицировать примесный компонент не представляется возможным, принимают допущение о том, что фактор отклика неидентифицированных примесей равен среднему из факторов отклика идентифицированных примесей или фактору отклика ОК. В этом случае в бюджет неопределенности добавляют вклады, отражающие вариабельность факторов отклика согласно ГОСТ 34100.3. И, наконец, рассматривают возможность присутствия в веществе

⁵ После анализа ГХ–МС и идентификации примесных компонентов может быть принято решение об измерении примесей (всех или некоторых) методом ГХ–ПВД с целью обеспечить универсальность отклика детектора. Например, когда в лаборатории нет аутентичного или близкого по химической природе калибранта.

необнаруженных примесей (блок 6.6). Очевидно, такая вероятность существует, например, когда примесный компонент не может быть зарегистрирован выбранным аналитическим методом (например, ПВД практически не реагирует на присутствие метанола и формальдегида), или когда содержание примеси – менее предела обнаружения выбранного метода измерений. Решение в части необнаруженных примесей принимают на основании экспертной оценки сверху или анализа экспериментальных данных. Интересный подход был предложен японскими исследователями [9], он основан на расчете максимально возможного количества хроматографических пиков на хроматограмме ГХ–ПВД и измерении среднего квадратического отклонения (СКО) фоновых сигналов⁶.

Обсуждения

Адаптированная модель МБ и предложенный алгоритм аттестации применимы для широкого круга ВПП, и, как уже было сказано выше, значительная часть ВПП – это ЛОС. В свою очередь, ЛОС включают в том числе все наиболее распространенные органические растворители. Авторы опробовали алгоритм для аттестации органических растворителей, относящихся к разным классам химических соединений: ароматических углеводородов (бензол, толуол, этилбензол, п-ксилол), алифатических углеводородов (н-гептан, изооктан, н-додекан, н-гексадекан), гидрофильных спиртов (пропанол-1, пропанол-2) и гидрофобных спиртов (н-октанол). Ниже в качестве примера рассмотрено применение адаптированной модели МБ и предложенного алгоритма для чистого органического вещества бензол.

Как и все растворители, бензол является крупнотоннажным продуктом органического синтеза. Современное промышленное производство

⁶ Принимают, что набор фоновых сигналов может быть описан нормальным распределением. Далее анализируют показатель сигнал/шум для идентифицированных, хорошо видимых пиков и принимают, что предел определения (ПО) составляет $\text{сигнал/шум} = 20/1$, что соответствует, например, 0,002 мг/г (0,0002 %). Сумму необнаруженных примесей и неопределенность, связанную с ПО, оценивают следующим образом: учитывая ширину типичных пиков для ГХ–ПВД (0,2 мин) и время выполнения одного измерения (40 мин), максимальное количество не наблюдаемых пиков может быть 200, а наиболее вероятное – половина от 200, т. е. 100. Предполагая, что интенсивности необнаруженных примесей равномерно распределены между нулем и пределом обнаружения, принимают, что сумма площадей из 100 пиков характеризуется прямоугольным распределением со средним значением $100 \text{ ПО}/2 = 50 \text{ ПО}$ и СКО, равным $50 \text{ ПО}/\sqrt{3} = 28,9 \text{ ПО}$. Заменяв предел обнаружения на 0,0002 %, рассчитывают сумму необнаруженных примесей – 0,010 % и СКО – 0,006 %.

ароматических углеводородов основано на процессах переработки нефтяных фракций методом каталитического или термического риформинга. Технические характеристики готового продукта включают требования к чистоте материала и/или диапазону температур кипения, а также к содержанию нелетучего остатка и воды. В табл. 2 приведены некоторые нормативные документы и характеристики промышленных продуктов «бензол».

Для наших исследований был выбран бензол с наилучшими заявленными характеристиками – квалификация «эталонный» по СТП ТУ КОМП 3-138-09. На основании технических требований к готовому продукту можно ожидать, что выделение целевого компонента методом перегонки было частью технологического процесса, и нет очевидной необходимости доочищать бензол в лабораторных условиях. Для подтверждения соответствия выполнили анализ материала методом

ГХ-ПИД (DANI Maestro GC) на универсальной хроматографической колонке со слабополярной неподвижной фазой HP-5 (длина – 60 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм) в стандартной температурной программе (40 °C (5) – 10 °C/мин – 280 °C (55 мин)) и оценили чистоту вещества методом нормализации (в предположении об одинаковости факторов отклика ОК и примесных компонентов). Результаты оценивания приведены в табл. 3.

Полученный результат подтверждает паспортную характеристику бензола, в том числе с учетом вероятного присутствия воды (менее 0,01 %). Следовательно, материал не требует обязательной предварительной подготовки (перегонки) перед характеризацией.

Важно отметить, что условия хроматографирования должны гарантировать отделение основного

Таблица 2. Нормативные документы и технические характеристики промышленных продуктов «бензол»

Table 2. Regulatory documents and technical characteristics of «benzene» industrial products «benzene»

Нормативный документ	Технические характеристики
Бензол	
ГОСТ 5955–75	Квалификация – химически чистый Массовая доля бензола – не менее 99,8 % Температурные пределы перегонки при 101325 Па – (79,6–80,3)°C, в интервале 0,4 °C Объемная доля отгонки – 95 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 0,0005 % Массовая доля воды – не более 0,02 %
ГОСТ 5955–75	Квалификация – чистый для анализа Массовая доля бензола – не менее 99,6 % Температурные пределы перегонки при 101325 Па – (79,6–80,4)°C, в интервале 0,5 °C Объемная доля отгонки – 95 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 0,0005 % Массовая доля воды – не более 0,03 %
СТП ТУ КОМП 2-130-09	Квалификация – для хроматографии Массовая доля бензола – не менее 99,85 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 5,10–4 % Массовая доля воды – не более 0,01 %
СТП ТУ КОМП 3-129-09	Квалификация – особо чистый Массовая доля бензола – не менее 99,9 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 5,10–4 % Массовая доля воды – не более 0,01 %
СТП ТУ КОМП 3-138-09	Квалификация – эталонный Массовая доля бензола – не менее 99,93 % Массовая доля воды – не более 0,01 % Массовая доля нелетучего остатка – не более 5,10–4 %

Таблица 3. Результаты анализа оценивания чистоты бензола методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием

Table 3. The test results of the benzene purity by gas chromatography with flame ionization detection

№ п/п*	Компонент	Площадь хроматографического пика, %
1	Примесный компонент 1	0,0006
2	Примесный компонент 2	0,0004
3	Примесный компонент 3	0,0005
4	Примесный компонент 4	0,0030
5	Основной компонент – предположительно бензол	99,9825
6	Примесный компонент 5	0,0006
7	Примесный компонент 6	0,0050
8	Примесный компонент 7	0,0060
9	Примесный компонент 8	0,0007
10	Примесный компонент 9	0,0007

* в порядке увеличения времени удерживания компонентов

компонента от примесных соединений. Поскольку на первом этапе непонятен компонентный состав примесей, для измерений ГХ-ПИД целесообразно использовать универсальную хроматографическую колонку (см. выше). На следующем этапе необходимо подтвердить эффективность разделения компонентов с помощью колонки(ок) отличной полярности. В нашем случае альтернативной хроматографической колонкой была Rtx-Dioxin (длина – 60 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм), на которой количество зарегистрированных пиков примесей было аналогичным. С целью сокращения временных затрат было выполнено разделение на более короткой универсальной колонке HP-5MS (длина – 30 м, внутренний диаметр – 0,25 мм, толщина пленки неподвижной фазы – 0,25 мкм). По результатам эксперимента было установлено, что количество зарегистрированных примесей не изменилось, а время анализа естественно сократилось. Таким образом, данная колонка была принята в качестве основной для характеристики бензола и дальнейших исследований гомогенности и стабильности материала.

Следующий шаг алгоритма – подтверждение идентичности ОК и идентификация примесей группы РС/ЛОС. Исследования выполняли методом ГХ–МС (Agilent 7890B/5977B) с применением библиотеки масс-спектров NIST 14 [10]. Совпадение масс-спектра

ОК с библиотечными данными составило 95 %, что удовлетворяет критерию надежной идентификации. Кроме того, в материале обнаружили и идентифицировали (по базе данных масс-спектров и индексов удерживания NIST 14 [10], абсолютным временам удерживания) 9 примесных соединений: 2-метокси-2-метилпропан, н-гексан, трихлорметан, метилциклопентан, 1,2-диметилциклопентан, изомерный гептан, метилциклогексан, этилциклопентан, о-ксилол. Показатель совпадения масс-спектра каждой примеси с библиотечным масс-спектром составил не менее 75 %.

Аналитические условия выполнения измерений приведены в табл. 4. Масс-хроматограмма бензола представлена на рис. 2.

Для определения массовой доли примесей РС/ЛОС выбрали метод внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали стирол (для хроматографии – 99,9 %), который не содержится в исследуемом материале и гарантированно отделяется от нативных компонентов вещества (время удерживания – за область хроматографирования ОК и примесей). Предварительно стирол проанализировали на предмет отсутствия встречающихся бензолу примесей.

Из данных, полученных методом нормализации, видно, что содержание каждой из примесей РС/ЛОС не превышает 0,01 %, это позволяет классифицировать все примесные компоненты как

Таблица 4. Аналитические условия выполнения измерений
Table 4. The analytical conditions for performing measurements

Хроматограф	
Колонка	HP-5MS, 30 m×0,25 mmID×0,25µm df
Температура инжектора	280 °C
Расход газа-носителя (гелий)	1 см ³ /мин
Режим газа-носителя	Постоянный поток (Constant Flow)
Режим ввода пробы	С делением потока 1/100 (Split 1/100)
Температурная программа термостата колонки	40 °C (5 мин) – 10 °C/мин – 280 °C
Задержка на выход растворителя	без задержки
Объем пробы	1 мм ³
Масс-спектрометр	
Температура ионного источника	230 °C
Температура квадруполя	150 °C
Энергия ионизирующих электронов	70 Эв
Режим регистрации	Total Ion Current (TIC) m/z 33–550

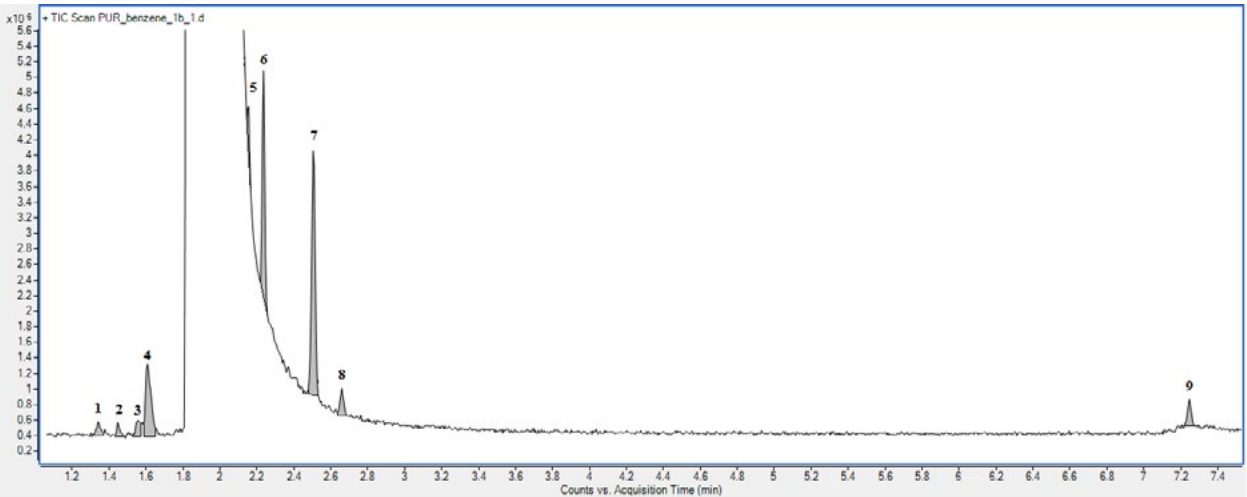


Рис. 2. Пример масс-хроматограммы бензола, где: 1 – 2-метокси-2-метилпропан, 2 – н-гексан, 3 – трихлорметан, 4 – метилциклопентан, 5 – 1,2-диметилциклопентан, 6 – гептан (изомерный), 7 – метилциклогексан, 8 – этилциклопентан, 9 – о-ксилол
Fig. 2. An example of a mass chromatogram of benzene, where: 1 – 2-methoxy-2-methylpropane, 2 – n-hexane, 3 – trichloromethane, 4 – methylcyclopentane, 5 – 1,2-dimethylcyclopentane, 6 – heptane (isomeric), 7 – methylcyclohexane, 8 – ethylcyclopentane, 9 – o-xylene

минорные – микропримеси. В соответствии с алгоритмом для определения микропримесей калибранты были выбраны среди чистых веществ, близких по химической природе к определяемым РС/ЛОС: для ароматических соединений – толуол, для алканов и циклоалканов – н-гептан, для прочих соединений был

принят усредненный фактор отклика. Градуировочные характеристики строили методом внутреннего стандарта по двум точкам в диапазоне ожидаемого содержания примесей РС/ЛОС (см. табл. 3). Для измерений приготовили пять навесок чистого вещества бензола, в каждую навеску внесли выбранный внутренний

стандарт – стирол. Результаты измерений обобщены в табл. 4.

Поскольку измерение примесей РС/ЛОС было выполнено не по аутентичным калибрантам, для каждого компонента в значение стандартной неопределенности типа В был добавлен вклад, отражающий возможное расхождение факторов отклика. На основании экспертной оценки сверху приняли, что факторы отклика примесей и выбранных калибрантов могут отличаться не более чем на 30 % и их значения равномерно распределены внутри диапазона от 0 до 30 %. Таким образом, дополнительный вклад в неопределенность измерений РС/ЛОС от расхождения факторов отклика составил $30/\sqrt{3} = 17\%$ по МР9-2019, МА3-2019.

Содержание обнаруженных примесей было принято равным 5 % от суммы РС/ЛОС (0,0065 мг/г) на основании экспертной оценки сверху. Это значение было учтено в суммарной стандартной неопределенности измерений РС/ЛОС с учетом прямоугольного распределения величины. Влияние обнаруженных примесей на аттестованную характеристику составило $0,0065/\sqrt{3} = 0,0037$ мг/г.

Определение примеси воды выполняли методом кулонометрического титрования по К. Фишеру (Mettler Toledo C30). Для этого навеску бензола (около 0,3 г)

помещали в ячейку титрования и выполняли измерение массовой доли воды по стандартной процедуре титрования по МА3-2019, МР10-2019. Точную массу навески рассчитывали по разнице масс шприца с бензолом и без него (после внесения пробы в ячейку титрования). Результат измерений воды в бензоле – менее 0,1 мг/г. Форма записи «менее чем» традиционно не сопровождается значением неопределенности, однако, с точки зрения авторов, влияние такого рода результатов на аттестованную характеристику бесспорно и должно быть учтено при расчете стандартной неопределенности чистоты вещества. В нашем случае для расчета суммарной стандартной неопределенности массовой доли ОК в чистом веществе было принято, что стандартная неопределенность каждого результата измерений «менее чем» находится в диапазоне от нуля до нижней границы диапазона измерений и характеризуется прямоугольным распределением согласно МА3-2019, МР10-2019. Таким образом, вклад в стандартную неопределенность чистоты бензола от содержания воды составляет $0,1/\sqrt{3} = 0,06$ мг/г.

Примеси нелетучих компонентов измеряли гравиметрически. Летучие компоненты удаляли при температуре 230 °С и остаточном давлении 1,33 кПа (10 мм рт. ст.), что обеспечивает испарение воды

Таблица 5. Результаты измерений примесей РС/ЛОС в чистом веществе бензоле
Table 5. The measurement results of RC/VOC impurities in pure benzene

Наименование примеси	Массовая доля, мг/г	Стандартная неопределенность, мг/г			Расширенная неопределенность (при $k=2$, $P=0,95$), мг/г
		Тип А	Тип В	Суммарная	
2-Метокси-2-метилпропан	0,0037	0,0001	0,0007	0,0007	0,0014
н-Гексан	0,0027	0,0002	0,0005	0,0005	0,0010
Трихлорметан	0,0025	0,0001	0,0005	0,0005	0,0010
Метилциклопентан	0,023	0,001	0,004	0,004	0,008
1,2-Диметилциклопентан	0,0054	0,0004	0,0010	0,0011	0,0022
Гептан (изомерный)	0,032	0,001	0,006	0,006	0,012
Метилциклогексан	0,051	0,001	0,010	0,010	0,020
Этилциклопентан	0,0046	0,0003	0,0008	0,0009	0,0018
о-Ксилол	0,0042	0,0003	0,0008	0,0009	0,0018
Сумма РС/ЛОС	0,1291			0,013	0,026
Необнаруженные примеси	0,0065	—	0,0037	0,0037	0,0074

и органических соединений с температурами кипения до 400 °С. Навески бензола составляли (70–75) г, это обеспечило измерение массы нелетучего остатка на уровне 0,005 мг/г. Результат измерений составил менее 0,005 мг/г, вклад в стандартную неопределенность массовой доли ОК в бензоле от содержания НС – $0,005/\sqrt{3}=0,003$ мг/г по МР12–2019, МА3–2019.

Аттестованное значение массовой доли ОК в чистом веществе бензоле определяли в соответствии с МБ «100 % минус сумма примесей» по формуле, адаптированной к выбранным единицам измерений величины (мг/г)

$$w_{\text{ОК}} = 1000 - (w_{\text{РС/ЛОС}} + w_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{НС}})$$

Расширенную неопределенность аттестованной характеристики $U_{\text{ОК}}$ (мг/г) при коэффициенте охвата $k=2$ рассчитывали по формуле:

$$U_{\text{ОК}} = 2 \cdot \sqrt{u_{\text{РС/ЛОС}}^2 + u_{\text{H}_2\text{O}}^2 + u_{\text{НС}}^2}$$

Результаты определения чистоты бензола обобщены в табл. 6.

Заключение

В данной работе модель МБ была адаптирована для органических веществ, пригодных для выделения и очистки методом перегонки, а также разработан оптимизированный алгоритм определения чистоты такого рода компонентов. На примере бензола продемонстрирована работоспособность предложенного подхода.

Алгоритм был успешно реализован на государственном первичном эталоне ГЭТ 208, в результате чего были воспроизведены единицы массовой доли основного компонента в чистых органических веществах (являющихся ВПП) бензоле, толуоле, н-гептане, изооктане, н-додекане, н-гексадекане, пропанол-1, пропанол-2, н-октаноле.

Аттестованные компоненты были использованы для создания СО состава соответствующих чистых органических веществ. В настоящий момент документы на перечисленные СО направлены для проведения процедуры утверждения типов стандартных образцов, после чего СО будут коммерчески доступны.

Предложенный подход определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению и очистке методом перегонки, может быть использован в дальнейшем для оперативного расширения перечня СО состава органических компонентов.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках опытно-конструкторской 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 и жидких веществ и разработка референтных методик измерений» в области физико-химических измерений состава и свойств органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, шифр «Чистота-2а».

Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgments: The study was carried out as part of the development work «Research in the field of measuring the physical and chemical composition, and properties of substances to develop state standards for comparison in the form of high-purity substances for reproducing and transmitting measurement units characterizing the chemical composition of solid and liquid substances and developing reference measurement methods» in the field of physico-chemical measurements of the composition and properties of organic components in liquid and solid substances, and materials, code «Purity-2a».

All measurements were carried out using the equipment of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

Таблица 6. Результаты определения чистоты бензола

Table 6. The benzene purity results

Показатель	Массовая доля, мг/г	Суммарная стандартная неопределенность, мг/г
Массовая доля примесей РС/ЛОС, $w_{\text{РС/ЛОС}}$	0,1291	0,0221
Массовая доля примеси воды, $w_{\text{H}_2\text{O}}$	менее 0,1	0,06
Массовая доля примесей НС, $w_{\text{НС}}$	менее 0,005	0,003
Массовая доля основного компонента, $w_{\text{ОК}}$	999,8709	0,0640

Вклад соавторов: Михеева А. Ю. – разработка методологии исследования, курирование исследования, валидация результатов исследования, осуществление формального анализа, написание статьи. Крылов А. И. – руководство научно-исследовательской работой, разработка концепции исследования, проверка и редакция текста статьи. Будко А. Г. – проведение исследовательских работ, валидация результатов исследования, осуществление формального анализа

Contribution of the authors: Mikheeva A. Yu. – development of research methodology, oversee research, validation of research results, implementation of formal analysis,

article writing. Krylov A. I. – management of research work, development of the research concept, revision of the text. Budko A. G. – conducting research work, validation of research results, implementation of formal analysis

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

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest. A. I. Krylov is a member of the editorial board of the journal «Measurement Standards. Reference Materials».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Стратегия Консультативного комитета по количеству вещества ((The Consultative Committee on Amount of Substance; CCQM) при Международном бюро мер и весов (International Bureau of Weights and Measures; BIPM) [сайт] URL: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/strategy.html>
2. Methods for the SI value assignment of the purity of organic compounds: IUPAC Organic Purity Technical Report – Combined Draft: 6th September 2018: IUPAC Project 2013–025.
3. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials / D. L. Duewer [et al.] // NIST Special Publication. 2004. Vol. 1012. 55 p.
4. Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds / S. Westwood [et al.] // Analytical Chemistry. 2013. Vol. 85. P. 3118–3126. <http://dx.doi.org/10.1021/ac303329k>
5. Соколов В. З., Харлампович Г. Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
6. Лакеев С. Н., Майданова И. О., Ишалина О. В. Основы производства пластификаторов: учебное пособие. Уфа: Уфимский государственный нефтяной технический университет, 2015. 163 с.
7. Органикум / Х. Беккер [и др.]. В 2 т. Т. 2.: Пер. с нем. Е. В. Ивойловой. М.: Мир, 1992. 488 с.
8. Перегонка / Ред. А. Вайсбергер; Пер. с англ. М. И. Розенгарта; Под ред. М. Г. Гоникберга. Москва: Изд-во иностр. лит., 1954. 572 с.
9. Mass balance method for purity assay of phthalic acid esters: Development of primary reference materials as traceability sources in the Japan calibration service system / K. Ishikawa [et al.] // Accreditation and Quality Assurance. 2011. Vol. 16. P. 311–322. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-011-0767-0>

REFERENCES

1. The Consultative Committee on Amount of Substance; CCQM International Bureau of Weights and Measures; BIPM. Available at: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/strategy.html>
2. Methods for the SI value assignment of the purity of organic compounds: IUPAC Organic Purity Technical Report – Combined Draft: 6th September 2018: IUPAC Project 2013–025.
3. Duewer D. L., Parris R. M., White V. E., May W. E. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. *NIST Special Publication*. 2004;1012:55.
4. Westwood S., Choteau T., Daireaux A., Josephs R. D., Wielgosz R. I. Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds. *Analytical Chemistry*. 2013;85:3118–3126. <http://dx.doi.org/10.1021/ac303329k>
5. Sokolov V. Z., Kharlampovich G. D. Production and use of aromatic hydrocarbons. Moscow: Khimiia; 1980. 336 p. (In Russ.).
6. Lakeev S. N., Maidanova I. O., Ishalina O. V. Fundamentals of the production of plasticizers: a tutorial. Ufa: Ufimskii gosudarstvennyi neftianoi tekhnicheskii universitet; 2015. 163 p. (In Russ.).
7. Bekker X. Organicum. In 2 vol. of vol. 2. Moscow: Mir; 1992. 488 p. (In Russ.).
8. Vaisberger A. Peregonka. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1954. 572 p. (In Russ.).
9. Ishikawa K., Hanari N., Shimizu Y. et al. Mass balance method for purity assay of phthalic acid esters: Development of primary reference materials as traceability sources in the Japan calibration service system. *Accreditation and Quality Assurance*. 2011;16:311–322. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-011-0767-0>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

РМГ 55-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения = State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials for composition of pure organic substances. Methods of certification. Principles basic : рекомендации по межгосударственной стандартизации : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 6 ноября 2002 г. № 22) : издание официальное : дата введения 2004.07.01 / разработан ФГУП Уральский НИИ метрологии Госстандарта России : М.: Издательство стандартов, 2004, 12 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ ISO Guide 35-2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) = Reference materials. General and statistical principles for certification : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 28 июня 2019 г. № 55) : издание официальное : дата введения 2019.09.01. / разработан Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ). Москва : Стандартинформ, 2017. 58 с. Текст : непосредственный.

РМГ 93-2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов = State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials : межгосударственный стандарт по стандартизации, метрологии и сертификации : утвержден и введен в действие 4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 20 июля 2016 г. № 864-ст межгосударственные рекомендации РМГ 93—2015 введены в действие в качестве национальных рекомендаций Российской Федерации с 1 января 2017 : переиздание : дата введения 2017.01.01. / разработан Уральским научно-исследовательским институтом метрологии (УНИИМ). Москва : Стандартинформ, 2016. 27 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ Р ИСО 16000 5-2009. Воздух замкнутых помещений. Часть 5. Отбор проб летучих органических соединений (ЛОС) = Indoor air. Part 5. Sampling strategy for volatile organic compounds (VOCs) : национальный стандарт Российской Федерации : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 7 декабря 2009 г. № 569-ст : введен впервые : дата введения 2010.12.01 / подготовлен Автономной некоммерческой организацией «Научно-исследовательский центр контроля и диагностики технических систем» (АНО «НИЦ КД»). Москва : Стандартинформ, 2010, 20 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения = Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 июля 2017 г. № 101-п) : издание официальное : переиздание : дата введения 2018.09.01 / подготовлен Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 125 «Статистические методы в управлении качеством продукции». Москва : Стандартинформ, 2018, 102 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 5955-75. Реактивы. Бензол. Технические условия = Reagents. Benzene. Specifications : Государственный стандарт СОЮЗА ССР : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 12.02.75 № 408 : издание официальное : дата введения 1975.03.01. / разработан и внесен Министерством химической промышленности СССР. Москва : Издательство стандартов, 1975, 14 с. Текст : непосредственный.

СТП ТУ КОМП 2-130-09 Бензол для хроматографии [сайт] URL: <http://www.component-reaktiv.ru/index.php/organicheskie-reaktiv/organicheskie-rastvoriteli?id=272> (дата обращения: 21.01.2022).

СТП ТУ КОМП 3-129-09 Бензол ОСЧ (особо чистый) [сайт] URL: <http://www.component-reaktiv.ru/index.php/organicheskie-reaktiv/organicheskie-rastvoriteli?id=271> (дата обращения: 21.01.2022).

СТП ТУ КОМП 3-138-09 Бензол эталонный [сайт] URL: <http://www.component-reaktiv.ru/index.php/organicheskie-reaktiv/organicheskie-rastvoriteli?id=273> (дата обращения: 21.01.2022).

МР по измерению массовой доли примесей летучих органических соединений и родственных соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении Хд 1.456.497 МР9-2019 : разработана ФГУП «ВНИИМ», Санкт-Петербург : 2019, 21 с. Текст : непосредственный.

Бензол. Методика характеристики чистого органического вещества Хд 4.092.000-035 МА 03-2019 : разработана ФГУП «ВНИИМ», Санкт-Петербург : 2019, 44 с. Текст : непосредственный.

МР по измерению массовой доли примеси воды в чистых органических веществах Хд 1.456.497 МР10-2019 : разработана ФГУП «ВНИИМ», Санкт-Петербург : 2019, 13 с. Текст : непосредственный.

МР по измерению массовой доли примесей нелетучих соединений в чистых органических веществах, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном или пониженном давлении Хд 1.456.497 МР12-2019 : разработана ФГУП «ВНИИМ», Санкт-Петербург : 2019, 12 с. Текст: непосредственный.

ГЭТ 208-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии / институт хранитель ВНИИМ им. Д.И.Менделеева. Текст : электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2019. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1382717> (дата обращения: 21.01.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Михеева Алена Юрьевна – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID: B-6506–2019

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

Будко Александра Германовна – научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: aa@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>
ResearcherID: O-8550–201

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alena Y. Mikheeva – Cand. Sci. (Chem.), Leading Researcher of the Department for State Measurement Standards in the field of organic and inorganic analysis, D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID: B-6506–2019

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), Head of the Department for State Measurement Standards in the field of organic and inorganic analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

Alexandra G. Budko – Researcher of the Department for State Measurement Standards in the field of organic and inorganic analysis, D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia.
e-mail: aa@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>
ResearcherID: O-8550–2018

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья
УДК 631.41:631.473
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-19-34>



Разработка и исследование стандартных образцов предприятия состава почв, трансформированных техногенным воздействием

Г. А. Ступакова , Е. Э. Игнатьева , Т. И. Щиплецова , Д. К. Митрофанов

ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии
имени Д. Н. Прянишникова», г. Москва, Россия
✉ vniiia@list.ru

Аннотация: Признаком загрязнения почв в зонах воздействия промышленных объектов является накопление в них тяжелых металлов. С точки зрения экологических позиций более информативным считается анализ почв на содержание подвижных форм металлов. Существующие матричные стандартные образцы (СО) состава почвы, как правило, имеют фоновые уровни значений тяжелых металлов. Поэтому задача создания многокомпонентных СО на основе природной почвы с высоким содержанием подвижных форм металлов является актуальной.

В настоящей статье рассмотрены этапы разработки многокомпонентного СО предприятия состава почвы с аттестованным содержанием подвижных форм меди, цинка, свинца, марганца, кадмия, никеля и кобальта, превышающих предельно допустимые концентрации.

Для создания СО отобраны образцы почвы в селитебных зонах Челябинской и Владимирской областей, подвернутых техногенному загрязнению по методике, разработанной во ФГБНУ «ВНИИ агрохимии». Метрологические характеристики (однородность, стабильность, аттестованные значения и погрешность аттестации) определялись согласно стандартным методикам. Аттестованные значения меди, цинка, свинца, марганца, кадмия, никеля и кобальта в СО получены в межлабораторном эксперименте атомно-абсорбционным методом при участии 59 аккредитованных испытательных лабораторий.

По результатам исследования разработано два СО предприятия разных типов почв, однородных и стабильных по составу, аттестованных на содержание подвижных форм меди, цинка, свинца, марганца, кадмия, никеля и кобальта в концентрациях, превышающих фоновые уровни.

Разработанные СО предприятия предназначены для обеспечения контроля качества измерений содержания подвижных форм тяжелых металлов при агроэкологическом мониторинге и научных исследованиях.

Ключевые слова: стандартный образец предприятия, СОП, тяжелые металлы, предельно допустимые концентрации

Ссылка при цитировании: Разработка и исследование стандартных образцов предприятия состава почв, трансформированных техногенным воздействием / Г. А. Ступакова [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 19–34. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-19-34>

Статья поступила в редакцию 09.04.2022; одобрена после рецензирования 20.04.2022; принята к публикации 15.06.2022.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Development of In-House Reference Materials for the Composition of Soils Polluted With Heavy Metals

Galina A. Stupakova , Elena E. Ignatyeva , Tatiana I. Shchiptetsova , Dmitriy K. Mitrofanov 

Pryanishnikov Institute of Agrochemistry, Moscow, Russia

✉ vniiia@list.ru

Abstract: Pollution of agricultural soils with heavy metals is an acute problem both in Russia and globally. The use of standard methods for soil monitoring is hampered by the need to regularly modernize monitoring equipment. Therefore, the development of matrix multicomponent reference materials (RM) for the composition of soils contaminated with heavy metals in concentrations exceeding their limiting values in natural soils is a highly relevant research task.

To develop in-house multicomponent RMs of soil composition with the certified value of mobile forms of copper, zinc, lead, cadmium, nickel, cobalt and manganese in concentrations exceeding their trace levels.

Soils for the development of RMs were collected in residential areas of the Vladimir Oblast and Chelyabinsk Oblast subjected to technogenic pollution. Samples were prepared according to a conventional methodology. The metrological characteristics of the developed RMs were determined by the method of interlaboratory comparison with the participation of 59 accredited testing laboratories. The mobile forms of heavy metals were determined by the atomic absorption method. An assessment of the error and uncertainty of the certified RM value was performed.

Two in-house RMs of the composition of soils containing mobile forms of copper, zinc, lead, cadmium, nickel, cobalt and manganese at the level of tens of maximum allowable concentrations were developed. The developed RMs were found to be homogeneous in terms of all certified indicators. The calculated error did not exceed admissible values. The shelf life of RM samples was determined to be two years.

The developed in-house RMs can be used for supporting agroecological monitoring and research programmes.

Keywords: soil contamination with heavy metals, in-house reference material, in-house RM, heavy metals, maximum allowable concentrations

For citation: Stupakova G. A., Ignatyeva E. E., Shchiptetsova T. I., Mitrofanov D. K. Development of in-house reference materials for the composition of soils polluted with heavy metals. Measurement Standards. Reference Materials. 2022;18(2):19–34. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-19-34> (In Russ.).

The article was submitted 09.04.2022; approved after reviewing 20.04.2022; accepted for publication 15.06.2022.

Введение

Из данных многолетних наблюдений Росгидромета [1] известно, что по суммарному индексу загрязнения почв тяжелыми металлами, рассчитанному для территорий в пределах пятикилометровой зоны, 2,2 % населенных пунктов России относятся к категории «чрезвычайно опасного загрязнения», 10,1 % – «опасного загрязнения», 6,7 % – «умеренно опасного загрязнения». Площадь нарушенных земель в России составляет в настоящее время более 1 млн га, причем на сельское хозяйство из них приходится 10 %. Несмотря

на 51 тыс. га восстанавливаемых земель, столько же переходит ежегодно в категорию нарушенных.

Крайне неблагоприятная ситуация складывается также с накоплением вредных веществ в почвах городских и промышленных территорий. В целом по стране в настоящее время учтено более 100 тыс. опасных производств и объектов (из них порядка 3 тыс. химических), что предопределяет весьма высокие уровни рисков техногенного загрязнения и аварийных явлений с масштабными выбросами высокотоксичных материалов. Размер и форма ареала загрязнения определяется

влиянием целого ряда факторов: климатических условий (сила и направление ветров), рельефа местности, технологических факторов (состояние отходов, способы поступления отходов в окружающую среду, высота труб предприятий и т. д.) [2]. Тяжелые металлы попадают в почву в составе средств защиты растений, минеральных и нетрадиционных удобрений, изготовляемых из различных отходов [3].

Санитарный и экологический контроль за состоянием почв и грунтов должен осуществляться в строгом соответствии с существующими санитарно-гигиеническими нормативами СанПиН 1.2.3685-21 – предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) и ориентировочно-допустимыми концентрациями (ОДК) тяжелых металлов в почве. Согласно схеме, принятой медиками-гигиенистами, нормирование подвижных форм тяжелых металлов в почвах подразделяется на: транслокационное (переход элемента в растения); миграционное (переход в воду) и общесанитарное (влияние на самоочищающую способность почв и почвенный микробиоценоз), что отражено в СанПиН 1.2.3685-21.

При агроэкологическом мониторинге содержания тяжелых металлов в почве интерес представляют, прежде всего, подвижные формы¹ металлов как наиболее мобильная и самая опасная часть подвижных запасов тяжелых металлов в почве. Агроэкологический мониторинг земель сельскохозяйственного назначения включает определение в почвах содержания подвижных форм металлов разными методами, включая атомно-абсорбционный, инверсионно-вольтамперометрический, атомно-эмиссионный с атомизацией в индуктивно-связанной плазме и др. Каждый метод характеризуется своим диапазоном определений металлов. Наиболее востребованные методы определения подвижных форм металлов, используемые в испытательных лабораториях (ИЛ) агрохимической службы и других лабораториях АПК, имеют или диапазоны определения фонового уровня содержания металлов в почве, или нижние диапазоны на уровне нескольких ПДК [4]. Существующие методы с широким диапазоном определения металлов, например, М-МВИ-80–2008, ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011, используются в небольшом проценте этих лабораторий в связи с ограниченными возможностями смены приборного парка. Поэтому разработка матричных стандартных образцов (СО) состава почв, содержащих тяжелые металлы в концентрациях,

соответствующих диапазонам используемых методик выполнения измерений, на сегодняшний день является одной из важнейших задач.

Матричные многокомпонентные СО с концентрациями подвижных форм тяжелых металлов, выходящими за диапазон их содержания в природных почвах, в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений СО отсутствуют. Для этих целей в основном используются СО состава почв с массовых долей валовых и кислоторастворимых форм металлов² и СО-имитаторы [5]. Разработка СО состава на основе почвы из зоны техногенного загрязнения с концентрацией подвижных форм тяжелых металлов выше ПДК сопряжена с определенными сложностями. С одной стороны, это трудности при отборе исходного материала, в данном случае – образцов почвы в селитебных зонах промышленных предприятий и зонах отчуждения, доступ к которым ограничен. С другой стороны, это сложности при оценке однородности материала СО, где содержание металла в исследуемой почве может находиться в пределах от фонового до предельно допустимого, а также выше предельно допустимого уровня.

Целью данной работы является разработка многокомпонентных СО предприятия (СОП) состава почвы с аттестованным содержанием подвижных форм семи наиболее токсичных видов тяжелых металлов – меди, цинка, марганца, свинца, кадмия, никеля, кобальта – в концентрациях, превышающих фоновый уровень.

Материалы и методы

Почвы для создания СОП были отобраны: СОП ППЗ-02 в селитебной зоне ООО «Карабашмедь», г. Карабаш, Челябинская область; СОП ППЗ-03 в зоне отчуждения «Кольчугинский завод цветных металлов», г. Кольчугино, Владимирская область. Выбор данных территорий обусловлен тем, что оба предприятия являются источником мощного техногенного загрязнения окружающей среды. Экологическая обстановка в Карабаше, официально признанной зоной экологического бедствия, охарактеризована в целом ряде научных исследований, например [6]. Эколого-геохимический анализ состояния почв во Владимирской области представлен в [7].

Материал для СО отбирали с участка площадью 2 м² (Владимирская область), 1 м² (Челябинская область) на глубине 0–20 см. Масса исходного материала

¹ Подвижность элементов в почве – характеристика состояния химических элементов и их соединений в почве по способности переходить в водную вытяжку или в вытяжки щелочными, кислыми и нейтральными солевыми растворами.

² ГСО 2498-83/2500-83, ГСО 2501-83/2503-83, ГСО 2504-83/2506-83, ГСО 2507-83/2509-83, ГСО 9231-2008, ГСО 9288–2009.

СОП ППЗ-02 и СОП ППЗ-03 составила 40 и 80 кг, соответственно. Исходный материал высушивали на воздухе при температуре не выше +30 °С. Высушенную почву измельчали на размольной машине с просеиванием через сито с отверстиями диаметром 1 мм. Оставшиеся на сите органические остатки, камни и другие включения отбрасывали. Далее исходный материал СО усредняли по методике изготовления, исследования и аттестации стандартных образцов состава почв.

Техническим заданием на разработку стандартных образцов были установлены следующие диапазоны содержания подвижных форм металлов (млн⁻¹): меди – от 3,0 – не ограничен; цинка – от 23,0 – не ограничен; свинца – от 6,0 – не ограничен; кадмия – от 1,0–10,0; никеля – от 4,0–150,0; кобальта от 1,0–6,0.

Аттестованные характеристики СО получены в межлабораторном эксперименте в 22 (СОП ППЗ-02) и 37 (СОП ППЗ-03) ИЛ, аккредитованных на соответствие требованиям ГОСТ ISO/IEC17025–2019 согласно алгоритму ГОСТ 8.532-2002.

Характеристику погрешности, обусловленной неоднородностью, учитывали при оценивании погрешности аттестованного значения СО в соответствии с ГОСТ 8.531-2002. Экспериментальные исследования и обработка результатов для оценки погрешности от нестабильности проводились в соответствии с методикой оценивания характеристики стабильности, описанной в методике оценивания характеристики стабильности Р 50.2.031-2003.

Подвижные формы металлов определяли атомно-абсорбционным методом, из них медь, цинк, марганец, свинец, кадмий, никель оценивались по методическим указаниям РД 52.18.289–90, а кобальт – по методике выполнения измерений М–МВИ-80–2008.

Результаты и обсуждение

Для характеристики однородности разрабатываемых СОП ППЗ-02 и СОП ППЗ-03 была использована оценка неоднородности распределения аттестуемого элемента по экспериментально полученным данным для семи аттестуемых элементов (меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля и кобальта). Исследование однородности материала СО выполнялось способом, основанным на многократном измерении содержания аттестуемого компонента в нескольких пробах, отобранных случайным образом из всего материала. Число отбираемых проб N определялось по таблице, приведенной в методике изготовления, исследования и аттестации стандартных образцов состава почв, в зависимости от числа измерений J и от соотношения:

$$Q = \Delta_{\text{доп.}} / S_{\text{мви}},$$

где $\Delta_{\text{доп.}}$ – допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО;

$S_{\text{мви}}$ – среднеквадратическое отклонение, характеризующее случайную погрешность повторяемости ($S_{\text{мви}} \leq \Delta_{\text{доп.}}$).

Анализ проб проводился в шести параллельных определениях в условиях повторяемости, $J=6$. Расчет коэффициента Q и число отбираемых проб для каждого аттестуемого компонента приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что число отбираемых проб для каждого аттестуемого компонента составило от 13 до 15. Для удобства проведения анализа исследования однородности по всем компонентам проводилось по наибольшему числу отбираемых проб, равному 15.

Для примера в табл. 2 приведены результаты измерений массовой доли цинка (млн⁻¹) в материале СОП ППЗ-02 при исследовании однородности.

Проведен расчет погрешности от неоднородности материалов СОП и погрешности аттестованного значения с учетом погрешности от неоднородности СО (табл. 3).

Для оценки влияния неоднородности распределения каждого из элементов (меди, цинка, свинца, кадмия, никеля, кобальта и марганца) на суммарную стандартную неопределенность (погрешность) аттестованного значения СО рассчитан относительный вклад неопределенности от неоднородности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения, результаты представлены в табл. 4. Установлено, что для никеля и цинка в СОП ППЗ-02 вклад неоднородности в погрешность аттестованного значения незначителен, варьирует в пределах 12,1–16,5%. Распределение меди, свинца и кадмия в исследуемом СОП отличается наименьшей однородностью и составляет от 20,0 до 24,3%.

Можно отметить, что в СОП ППЗ-03 состава почвы кобальт и марганец распределены с высокой степенью равномерности по всему объему материала и составляют от 16,1 до 16,8%. Распределение меди и цинка в этом образце менее однородно и варьируется в диапазоне от 22,9 до 28,1%.

Статистическая обработка результатов экспериментальной оценки СОП ППЗ-02 и СОП ППЗ-03 показала, что погрешность СО с учетом погрешности от неоднородности по всем аттестуемым показателям не превышает допустимого значения погрешности аттестованного значения. Согласно данным, представленным в табл. 2, материалы СОП однородны по всем исследуемым показателям.

Таблица 1. Количество отбираемых проб для оценивания однородности

Table 1. Number of samples for evaluating RM homogeneity

Наименование компонента	Единица величины	Допускаемое значение погрешности аттестованного значения CO , $\Delta_{\text{доп.}}$, млн ⁻¹	$S_{\text{МВИ}}$ млн ⁻¹	$Q = \Delta_{\text{доп.}} / S_{\text{МВИ}}$	Число отбираемых проб, N	M_o/M^*
СОП ППЗ-02						
Медь	млн ⁻¹	45	34	1,3	15	1
Цинк	млн ⁻¹	82	20	4,1	13	1
Свинец	млн ⁻¹	170	127	1,3	15	1
Кадмий	млн ⁻¹	0,28	0,10	2,8	13	1
Никель	млн ⁻¹	8	5	1,6	13	1
СОП ППЗ-03						
Медь	млн ⁻¹	19	14	1,4	15	1
Цинк	млн ⁻¹	12	3	4,0	13	1
Марганец	млн ⁻¹	5	4	1,3	15	1
Кобальт	млн ⁻¹	0,06	0,05	1,2	15	1

M_o/M^* – отношение массы отбираемой пробы для исследования однородности к наименьшей представительной пробе для данного компонента.

M_o/M^* – ratio of the sample mass collected for investigating RM homogeneity to the smallest representative sample for the given component.

Таблица 2. Результаты измерений для оценки однородности массовой доли цинка, млн⁻¹ в материале стандартного образца предприятия (СОП ППЗ-02)

Table 2. Homogeneity of the zinc mass fraction, ppm, in the RM PPZ-02

Номер пробы N	Массовая доля цинка, млн ⁻¹ параллельные определения j					
	1	2	3	4	5	6
1	662	690	670	695	684	675
2	698	710	685	697	707	695
3	670	675	678	713	675	679
4	665	687	676	710	679	693
5	682	692	660	682	674	691
6	660	689	690	700	710	686
7	670	726	684	690	685	713
8	707	690	715	700	707	720
9	712	705	684	690	688	710
10	705	664	685	688	665	681
11	669	682	664	701	665	670

Окончание табл. 2
End of Table 2

Номер пробы N	Массовая доля цинка, млн ⁻¹ параллельные определения j					
	1	2	3	4	5	6
12	695	680	692	680	674	686
13	715	711	690	720	690	720
14	684	672	663	682	668	672
15	668	683	687	680	669	700
<i>Xcp</i>	<i>SSe</i>	<i>SSн</i>	<i>SSe</i>	<i>SSн</i>	<i>Sн</i>	
687,73	13795,667	10052,03	183,9422	718,0024	9,4345	

Таблица 3. Оценка величин неопределенности (погрешностей) при аттестации стандартных образцов предприятия

Table 3. Uncertainty (error) values obtained during RM certification

Показатель	Аттестованное значение, $\hat{A}$ млн ⁻¹	Погрешность аттестации, $\Delta_{\hat{A}}$ млн ⁻¹	Среднеквадратическое отклонение погрешности от неоднородности аттестованного значения CO , S_n млн ⁻¹	Погрешность аттестованного значения с учетом погрешности от неоднородности CO , Δ_{at} млн ⁻¹	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения CO , Δ_d млн ⁻¹
------------	---	--	--	---	---

СОП ППЗ-02

Медь	850	39	10,85	44,63	45
Цинк	680	54	9,43	57,08	82
Свинец	2125	105	27,92	118,93	170
Кадмий	2,47	0,23	0,05	0,25	0,28
Никель	102	6	0,75	6,18	8

СОП ППЗ-03

Медь	349	15	5,09	18,13	19
Цинк	101	4	1,03	4,50	12
Марганец	76	4	0,68	4,22	5
Кобальт	1,32	0,06	0,01	0,06	0,08

Для оценки стабильности CO был выбран метод оценки погрешности нестабильности по результатам, полученным по аттестованным методикам М-МВИ-80-2008, РД 52.18.289-90. Оценка стабильности осуществлялась по результатам периодического контроля значений погрешности нестабильности в течение одного года (1/2 часть предполагаемого срока годности экземпляра).

Для оценки характеристики погрешности от нестабильности за период исследования стабильности СОПов определено число измерений N для каждой аттестуемой характеристики X_n , результаты представлены в табл. 5. Число измерений N определяется по методике, приведенной в методике оценивания характеристики стабильности Р 50.2.031-2003, в зависимости от отношения:

Таблица 4. Вклад погрешности от неоднородности распределения металлов в суммарную погрешность аттестованного значения СО

Table 4. Contribution of the error caused by metal distribution inhomogeneity to the total error of the certified RM value

Метрологическая характеристика	Значение метрологической характеристики материала СО, млн ⁻¹ для показателей						
	Медь	Цинк	Свинец	Кадмий	Никель	Кобальт	Марганец
СОП ППЗ-02							
Sn	10,85	9,43	27,92	0,05	0,75	–	–
Dat	44,63	57,08	118,93	0,25	6,18		–
Вклад неопределенности (погрешности) от неоднородности в суммарную погрешность аттестованного значения СО, %	24,3	16,5	23,5	20,0	12,1		–
СОП ППЗ-03							
Sn	5,09	1,03	–	–	–	0,01	0,68
Dat	18,13	4,50	–	–	–	0,06	4,22
Вклад неопределенности (погрешности) от неоднородности в суммарную погрешность аттестованного значения СО, %	28,1	22,9	–	–	–	16,8	16,1

Таблица 5. Метрологические характеристики при исследовании стабильности и результаты расчета погрешности нестабильности в материале стандартных образцов предприятия

Table 5. Metrological stability characteristics and errors caused by instability of the developed RMs

Наименование компонента	Допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО, Δдоп. млн ⁻¹	S _{МВИ} млн ⁻¹	Значение S _{МВИ} /Δдоп.	Число измерений, N	Коэффициент для экспоненциального сглаживания, α	Допускаемая погрешность нестабильности, ΔT млн ⁻¹
СОП ППЗ-02						
Медь, млн ⁻¹	45	43	0,95	18	0,2	30
Цинк, млн ⁻¹	82	48	0,58	6	0,3	55
Свинец, млн ⁻¹	170	128	0,75	11	0,25	113
Кадмий, млн ⁻¹	0,28	0,12	0,43	4	0,3	0,19
Никель, млн ⁻¹	8	6	0,75	11	0,25	5
СОП ППЗ-03						
Медь, млн ⁻¹	19	18	0,95	18	0,2	13
Цинк, млн ⁻¹	12	7	0,58	6	0,3	8
Марганец, млн ⁻¹	5	5	1	18	0,2	3
Кобальт, млн ⁻¹	0,09	0,12	0,75	11	0,25	0,06

$$S/\Delta_{\text{доп.}},$$

где $\Delta_{\text{доп.}}$ – допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО;

S – среднее квадратическое отклонение, характеризующее случайную погрешность воспроизводимости.

При контроле стабильности измерялись текущие значения разности d_n через равные промежутки времени Δ_t :

$$d_n = X_n - X_1,$$

где X_n – результат измерения аттестуемой характеристики СО в n -й момент времени;

X_1 – контрольный результат (берется результат первого измерения).

С целью снижения влияния случайной составляющей погрешности результатов измерения было проведено экспоненциальное сглаживание полученных значений d_n по формуле:

$$U_n = \alpha \times d_n + (1 - \alpha) \times U_{n-1},$$

где U_n – сглаженное значение результата измерения в момент времени n ($n = 1, 2, \dots, N$), в качестве начального значения U_0 принимается равным d_0 ;

α – коэффициент, выбираемый в зависимости от отношения $S/\Delta_{\text{доп.}}$ (табличные значения).

Результаты контроля стабильности представлены в табл. 6 и 7.

По вычисленным значениям U_n были определены скользящие размахи R_n по формуле

$$R_n = U_n - U_{n-1}.$$

Средний размах $\bar{R}$ вычислялся по формуле

$$\bar{R} = \frac{1}{N-1} \sum_{n=2}^N R_n,$$

а коэффициент a – по полученным значениям U_n методом на наименьших квадратов

$$a = \frac{6 \times \sum_{n=1}^{N-1} n \times U(n+1)}{\tau(N-1)(2N-3)}.$$

Стандартное отклонение S_a коэффициента a было определено согласно формуле

$$S_a = \frac{S_U}{\tau} \sqrt{\frac{6N}{2N-3}},$$

а стандартное отклонение сглаженных оценок S_U согласно формуле

$$S_U = 0,89\bar{R}.$$

Для обоснованного назначения срока годности экземпляра СО определили допускаемое значение погрешности от нестабильности Δ_T . По заданному допускаемому значению погрешности аттестованного значения СО $\Delta_{\text{доп}}$ принимают $\Delta_T = 2/3 \times \Delta_{\text{доп}}$.

Для обоснования зависимости погрешности от нестабильности от времени проверили гипотезу о равенстве нулю коэффициента a . Для этой цели вычислили

$$t_{\text{стат.}} = \frac{|a|I}{S_a} \text{ и сравнили полученное значение с кванти-$$

лью распределения Стьюдента со степенью свободы $(N-1) - t_{(N-1);0,95}$.

Гипотезу о равенстве нулю коэффициента a принимают, если выполняется неравенство

$$t_{\text{стат.}} \leq t_{(N-1);0,95}.$$

Неравенство $t_{\text{стат.}} \leq t_{(N-1);0,95}$ выполняется для всех элементов. Следовательно, статистически значимого изменения за период исследования стабильности СОП ППЗ-02 и СОП ППЗ-03 не обнаружено.

Срок годности определялся по формуле

$$T \leq \frac{\Delta T}{t_{(N-1);0,95} S_a}$$

и составил не более двух лет для СОП ППЗ-02 и СОП ППЗ-03.

При отсутствии критериев степени загрязнения почвы тяжелыми металлами (ПДК и ОДК) сравнение уровня загрязнения проводят с фоновыми значениями массовых долей металлов в почве. В соответствии с руководящим документом РД 52.18.718-2008 фоновая концентрация – это средняя концентрация вещества в исследуемых почвах, зависящая от геологических и почвообразующих условий и не подвергнутая техногенному воздействию. Массовая доля тяжелого металла на уровне трех фоновых значений или более служит показателем загрязнения почвы. При загрязнении почвы одним металлом оценку степени загрязнения (слабая, средняя, сильная и очень сильная) проводят в соответствии с методическими указаниями МУ 2.1.7.730–99. Уровень загрязнения СО почв по отношению к фоновым и предельно допустимым содержаниям тяжелых металлов представлен в табл. 8. Согласно нормативам СанПиН 1.2.3685–21, образцы СОП ППЗ-02 и СОП ППЗ-03 по уровню содержания меди, цинка, свинца, кадмия и никеля относятся к 1 классу опасности и имеют «чрезвычайно опасную» категорию. В образце СОП ППЗ-03 содержание подвижных

Таблица 6. Результаты исследования стабильности в материале СОП ППЗ-02

Table 6. Stability of the RM PPZ-02

Число измерений, N	Xп, млн ⁻¹	dn, млн ⁻¹	$\alpha \cdot dn$	$(1-\alpha)Un-1$	Un	Rn
массовая доля меди						
1	868,00	0	0,0	0	0	-
2	857,0	11	2,2	0,000	2,200	2,200
3	952,0	-84	-16,8	1,760	-15,040	17,240
4	985,0	-117	-23,4	-12,032	-35,432	20,392
5	821,0	47	9,4	-28,346	-18,946	16,486
6	865,0	3	0,6	-15,156	-14,556	4,389
7	800,0	68	13,6	-11,645	1,955	16,511
8	770,0	98	19,6	1,564	21,164	19,209
9	836,0	32	6,4	16,931	23,331	2,167
10	935,0	-67	-13,4	18,665	5,265	18,066
11	876,0	-8	-1,6	4,212	2,612	2,653
12	952,0	-84	-16,8	2,090	-14,710	17,322
13	985,0	-117	-23,4	-11,768	-35,168	20,458
14	850,0	18	3,6	-28,135	-24,535	10,634
15	880,0	-12	-2,4	-19,628	-22,028	2,507
16	921,0	-53	-10,6	-17,622	-28,222	6,194
17	870,0	-2	-0,4	-22,578	-22,978	5,244
18	960,0	-92	-18,4	-18,382	-36,782	13,804
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1)}; 0,95$ a	tстат	T(лет)
11,499	-1,1097	10,234	0,7714	1,74	1,44	2,0

массовая доля свинца

1	2140	0	0	0	0	-
2	1911	229	57,3	0,000	57,250	57,250
3	2200	-60	-15,0	42,938	27,938	29,313
4	1946	194	48,5	20,953	69,453	41,516
5	2150	-10	-2,5	52,090	49,590	19,863
6	2100	40	10,0	37,192	47,192	2,397
7	2051	89	22,3	35,394	57,644	10,452

Продолжение табл. 6
Continuation of Table 6

Число измерений, N	Xп, млн ⁻¹	dn, млн ⁻¹	$\alpha \cdot dn$	$(1-\alpha)Un-1$	Un	Rn
8	2120	20	5,0	43,233	48,233	9,411
9	2140	0	0,0	36,175	36,175	12,058
10	1979	161	40,3	27,131	67,381	31,206
11	2500	-360	-90,0	50,536	-39,464	106,845
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1)}; 0,95$ a	tстат	T(лет)
32,031	2,553	28,508	1,507	1,81	1,69	3,5

массовая доля никеля

1	94,0	0	0	0	0	-
2	97,0	-3,00	-0,75	0,000	-0,750	0,750
3	95,5	-1,48	-0,37	-0,563	-0,933	0,183
4	89,0	5,00	1,25	-0,699	0,551	1,483
5	97,0	-3,00	-0,75	0,413	-0,337	0,888
6	97,2	-3,20	-0,80	-0,253	-1,053	0,716
7	96,0	-2,00	-0,50	-0,790	-1,290	0,237
8	88,0	6,00	1,50	-0,967	0,533	1,822
9	94,0	0,00	0,00	0,400	0,400	0,133
10	105,0	-11,00	-2,75	0,300	-2,450	2,850
11	99,0	-5,00	-1,25	-1,838	-3,088	0,637
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1)}; 0,95$ a	tстат	T(лет)
0,970	-0,081	0,863	0,046	1,81	1,77	5,0

массовая доля цинка

1	675	0	0	0	0	-
2	635	40	12,0	0,000	12,000	12,000
3	611	64	19,2	8,400	27,600	15,600
4	695,0	-20	-6,0	19,320	13,320	14,280
5	660	15	4,5	9,324	13,824	0,504
6	712	-37	-11,1	9,677	-1,423	15,247
7	670	5	1,5	-0,996	0,504	1,927

Окончание табл. 6

End of Table 6

Число измерений, N	Xп, млн ⁻¹	dn, млн ⁻¹	$\alpha \cdot dn$	$(1-\alpha)Un-1$	Un	Rn
8	726	-51	-15,3	0,353	-14,947	15,451
9	635	40	12,0	-10,463	1,537	16,484
10	794	-119	-35,7	1,076	-34,624	36,161
11	700	-25	-7,5	-24,237	-31,737	2,887
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль t_(n-1); 0,95 a	tсрат	T(лет)
13,054	-0,741	11,618	0,614	1,81	1,21	4,1

Таблица 7. Результаты исследования стабильности в материале СОП ППЗ-03

Table 7. Stability of the RM PPZ-03

Число измерений, N	Xп, млн ⁻¹	dn, млн ⁻¹	$\alpha \cdot dn$	$(1-\alpha)Un-1$	Un	Rn
массовая доля меди						
1	340	0	0	0	0	-
2	357	-17	-3,4	0,000	-3,400	3,400
3	358	-18	-3,6	-2,720	-6,320	2,920
4	312	28	5,6	-5,056	0,544	6,864
5	330	10	2,0	0,435	2,435	1,891
6	336	4	0,8	1,948	2,748	0,313
7	339	1	0,2	2,199	2,399	0,350
8	340	0	0,0	1,919	1,919	0,480
9	341	-1	-0,2	1,535	1,335	0,584
10	315	25	5,0	1,068	6,068	4,733
11	333	7	1,4	4,854	6,254	0,186
12	387	-47	-9,4	5,004	-4,396	10,651
13	300	40	8,0	-3,517	4,483	8,879
14	345	-5	-1,0	3,586	2,586	1,897
15	344	-4	-0,8	2,069	1,269	1,317
16	368	-28	-5,6	1,015	-4,585	5,854
17	391	-51	-10,2	-3,668	-13,868	9,283

Продолжение табл. 7
Continuation of Table 7

Число измерений, N	X_n , млн ⁻¹	dn , млн ⁻¹	$\alpha \cdot dn$	$(1-\alpha)Un-1$	Un	Rn
18	397	-57	-11,4	-11,094	-22,494	8,626
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1)}; 0,95 a$	tстат	T(лет)
4,013	-0,201	3,572	0,269	1,74	0,75	2,3

массовая доля цинка

1	99	0	0	0	0	-
2	93	6	1,8	0,000	1,800	1,800
3	91	8	2,5	1,260	3,750	1,950
4	95	4	1,2	2,625	3,825	0,075
5	104	-5	-1,5	2,678	1,178	2,648
6	95	4	1,3	0,824	2,144	0,967
7	99	0	0,0	1,501	1,501	0,643
8	101	-2	-0,6	1,051	0,451	1,050
9	92	7	2,0	0,315	2,295	1,845
10	100	-1	-0,3	1,607	1,307	0,989
11	105	-6	-1,8	0,915	-0,885	2,192
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1)}; 0,95 a$	tстат	T(лет)
1,416	0,092	1,260	0,067	1,81	1,38	5,5

массовая доля кобальта

1	1,28	0	0	0	0	-
2	1,32	-0,04	-0,010	0,000	-0,010	0,010
3	1,35	-0,07	-0,018	-0,008	-0,025	0,015
4	1,29	-0,01	-0,003	-0,019	-0,021	0,004
5	1,27	0,01	0,003	-0,016	-0,013	0,008
6	1,32	-0,04	-0,010	-0,010	-0,020	0,007
7	1,23	0,05	0,013	-0,015	-0,003	0,018
8	1,34	-0,06	-0,015	-0,002	-0,017	0,014
9	1,22	0,06	0,015	-0,013	0,002	0,019
10	1,29	-0,01	-0,003	0,002	-0,001	0,003

Окончание табл. 7
End of Table 7

Число измерений, N	Xп, млн ⁻¹	dn, млн ⁻¹	$\alpha \cdot dn$	$(1-\alpha)Un-1$	Un	Rn
11	1,30	-0,02	-0,005	-0,001	-0,006	0,005
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1)}; 0,95 \alpha$	tстат	T(лет)
0,010	-0,001	0,009	0,0005	1,81	1,25	5,5

массовая доля марганца

1	77,0	0	0	0	0	-
2	81,0	-4,0	-0,80	0,000	-0,800	0,800
3	76,0	1,0	0,20	-0,640	-0,440	0,360
4	84,5	-7,5	-1,50	-0,352	-1,852	1,412
5	82,0	-5,0	-1,00	-1,482	-2,482	0,630
6	80,0	-3,0	-0,60	-1,985	-2,585	0,104
7	73,0	4,0	0,80	-2,068	-1,268	1,317
8	73,8	3,2	0,64	-1,015	-0,375	0,894
9	74,0	3,0	0,60	-0,300	0,300	0,675
10	78,0	-1,0	-0,20	0,240	0,040	0,260
11	72,6	4,4	0,88	0,032	0,912	0,872
12	75,0	2,0	0,40	0,730	1,130	0,218
13	74,0	3,0	0,60	0,904	1,504	0,374
14	77,8	-0,8	-0,16	1,203	1,043	0,461
15	75,0	2,0	0,40	0,834	1,234	0,191
16	70,0	7,0	1,40	0,988	2,388	1,153
17	77,1	-0,1	-0,02	1,910	1,890	0,498
18	79,0	-2,0	-0,40	1,512	1,112	0,778
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1)}; 0,95 \alpha$	tстат	T(лет)
0,647	0,053	0,576	0,043	1,74	1,21	3,3

форм марганца и кобальта высокое, но не превышает предельно-допустимых уровней. Что касается кадмия, у которого ПДК не установлено, его содержание выше трех уровней фонового значения, следовательно, можно сказать, что почва загрязнена этим элементом.

Использование разработанных многокомпонентных СО на основе естественной матрицы при анализе почв, трансформированных техногенным загрязнением, обеспечит близость применяемых стандартных образцов к анализируемым пробам, что не всегда

Таблица 8. Уровень загрязнения стандартных образцов предприятия состава почв подвижными формами тяжелых металлов

Table 8. Heavy metal concentrations in the developed RMs of soil composition

Металл	ПДК, мг/кг (для подвижных форм металлов)	Фоновое содержание подвижных форм металлов в различных типах почв, мг/кг	Аттестованное значение и границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО (P=0,95), мг/кг	
			СОП ППЗ-02	СОП ППЗ-03
Медь	3,0	0,10–15,0	850±45	349±18
Цинк	23,0	0,1–25,0	680±57	101±4
Марганец	100	1,0–170	–	76±4
Свинец	6,0	0,4–5,0	2125±119	–
Кадмий	не устан.	0,02–0,31	2,47±0,25	–
Никель	4,0	0,30–2,05	102±6	–
Кобальт	5,0	0,08–0,40	–	1,32±0,06

могут обеспечить стандартные образцы утвержденного типа.

Выводы

В результате проведенных исследований разработаны два стандартных образца предприятия (СОП ППЗ-02 и СОП ППЗ-03) состава почвы с содержанием меди, цинка, свинца, кадмия и никеля на уровне десятков ПДК. Данные СО предназначены для контроля выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов в почвах, трансформированных техногенным воздействием, атомно-абсорбционным методом по РД 52.18.289–90.

Согласно серии испытаний и проведенным статистическим расчетам, погрешность полученных СОП с учетом погрешности от неоднородности не превышает допустимых значений. Установлено, что материалы СОП являются однородными по всем аттестуемым показателям. Срок годности экземпляров СО, определенный на основе расчета допускаемого значения погрешности от нестабильности, составил два года.

Разработанные СО на основе природной почвы при обеспечении однородности свойств стандартных образцов и их стабильности могут быть использованы для повышения качества измерений в различных ведомственных лабораториях, проводящих научные исследования и агроэкологический мониторинг.

Благодарности: Авторы выражают благодарность и признательность рецензенту статьи за ценные замечания и предложения по тексту статьи.

Acknowledgements: The authors express their appreciation to the reviewer for his/her valuable comments and suggestions that contributed significantly to the quality of the publication.

Вклад соавторов: Ступакова Г. А. – разработка концепции исследования, сбор литературных данных, анализ экспериментальных данных, критический анализ и доработка текста. Игнатьева Е. Э. – составление технического задания, организация экспериментальных работ по аттестации СО в межлабораторном эксперименте, получение и обработка экспериментальных данных. Щиплецова Т. И. – организация экспериментальных работ по аттестации СО в межлабораторном эксперименте, обработка экспериментальных данных. Митрофанов Д. К. – подготовка материала стандартных образцов предприятия, усреднение исходного материала, фасовка, упаковка, организация экспериментальных работ по аттестации СО в межлабораторном эксперименте.

Author contribution statement: Stupakova G. A. – research concept development, literature data collection, experimental data analysis, critical analysis and revision of the text. Ignatieva E. E. – technical design specification, organization of interlaboratory comparisons for RM certification, obtaining and processing experimental data. Shchipletova T. I. – organization of interlaboratory comparisons for RM certification, processing of experimental data. Mitrofanov D. K. – preparation of in-house RMs, averaging of the source material, RM packaging, organization of interlaboratory comparisons for RM certification.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации за 2020 год. М.: Росгидромет, 2021. 205 с.
2. Загрязнение почв Российской Федерации токсикантами промышленного происхождения в 2017 году. Обнинск: НПО Тайфун, 2018. 120 с.
3. Водяницкий Ю. Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор) // Почвоведение. 2013. № 7. С. 872–881. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13050171>
4. Проблемы разработки и применения стандартных образцов почвы, загрязненных тяжелыми металлами / Г. А. Ступакова [и др.] // Плодородие. 2017. № 6. С. 41–43.
5. Оценка метрологических характеристик многокомпонентного стандартного образца почвы, загрязненного тяжелыми металлами / Г. А. Ступакова [и др.] // Плодородие. 2019. № 3. С. 54–56. <https://doi.org/10.25680/S19948603.2019.108.16>
6. Forms of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) compounds in technogenically transformed soils adjacent to the Karabashmed copper smelter / T. M. Minkina [et al.] // Journal of Soils and Sediments. 2017. Vol. 18, no. 6. P. 2217–2228. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1708-2>
7. Чеснокова С. М., Савельев О. В. Эколого-геохимическая оценка загрязнения тяжелыми металлами и мышьяком почв городов Владимирской области с различной спецификой промышленного производства // Экология урбанизированных территорий. 2019. 1. С. 43–49. <https://doi.org/10.24411/1816-1863-2019-11043>

REFERENCES

1. Review of the state and pollution of the environment in the Russian Federation for 2020. Moscow: Roshydromet; 2021. 205 p. (In Russ.).
2. Soil pollution of the Russian Federation by toxicants of industrial origin in 2017. Obninsk: NPO Typhoon; 2018. 120 p. (In Russ.).
3. Vodyanitskii Y. N. Contamination of soils with heavy metals and metalloids and its ecological hazard (analytic review). *Eurasian Soil Science*. 2013;46(7):793–801. <https://doi.org/10.7868/S0032180X13050171>
4. Stupakova G. A., Pankratova K. G., Ignat'eva E. E., Shchelokov V. I., Shchiplitsova T. I., Mitrofanov D. K. Problems in the development and application of reference soil samples contaminated with heavy metals. *Plodorodie*. 2017;(6):41–43. (In Russ.).
5. Stupakova G. A., Ignatyeva E. E., Schiplecova T. I., Dengina S. A., Mitrofanov D. K. Evaluation of metrological characteristics of multicomponent reference soil sample polluted with heavy metals. *Plodorodie*. 2019;(3):54–56. (In Russ.). <https://doi.org/10.25680/S19948603.2019.108.16>
6. Minkina T. M., Linnik V. G., Nevidomskaya D. G. et al. Forms of Cu (II), Zn (II), and Pb (II) compounds in technogenically transformed soils adjacent to the Karabashmed copper smelter. *Journal of Soils and Sediments*. 2017;18(6):2217–2228. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1708-2>
7. Chesnokova S. M., Savel'yev O. V. Pollution with heavy metals and arsenic of the soils of the cities of the vladimir region with different specificity of industrial production. *Ecology of urban areas*. 2019;(1):43–49. (In Russ.). <https://doi.org/10.24411/1816-1863-2019-11043>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ГОСТ 8.531-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности = State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 13 августа 2002 г. № 299-ст : переиздание : дата введения 2003.03.01. / разработан УНИИМ. Москва : Стандартинформ, 2003. 10 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 8.532-2002. ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ = State system for ensuring the uniformity of measurements. Certified reference materials of composition of substances and materials. Interlaboratory metrological certification. Content and order of works: межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 13 августа 2002 г. № 299-ст : переиздание : дата введения 2003.03.01. / разработан УНИИМ. Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003. 10 с.

М-МВИ-80-2008. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии : методика измерений / разработана ООО Мониторинг. С.Петербург : 2008. 36 с. Текст : непосредственный.

ГСО 2498-83/2500-83 Стандартный образец состава дерново-подзолистой супесчаной почвы (комплект СДПС). Текст : электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393926> (дата обращения: 30.03.2022).

ГСО 2501-83/2503-83 Стандартный образец состава красноземной почвы (комплект СКР). Текст : электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393925> (дата обращения: 30.03.2022).

ГСО 2504-83/2506-83 Стандартный образец состава почвы серозема карбонатного (комплект ССК). Текст : электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393924> (дата обращения: 30.03.2022).

ГСО 2507-83/2509-83 Стандартный образец состава почвы чернозема типичного (комплект СЧТ). Текст : электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393923> (дата обращения: 30.03.2022).

ГСО 9231-2008 Стандартный образец состава почвы (ТЭП К). Текст : электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390954>

ГСО 9288-2009 Стандартный образец состава почвы (ТЭП В) Текст : электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2022. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390897>

Методические указания по изготовлению, исследованию и аттестации стандартных образцов состава почв / под редакцией академика РАН В.Г. Сычева : методика измерений / разработана ВНИИА. Москва : 2018. 56 с.

МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест. Методические указания : методика измерений / разработана Минздравом России. Москва : 1999. 36 с.

ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011. Количественный химический анализ почв. Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами : методика измерений / разработана ФБУ ФЦАО. Москва : 2011. 39 с. Текст : непосредственный.

Р 50.2.031-2003. ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности : методика измерений / разработана УНИИМ. Москва : ИПК Издательство стандартов, 2004. 12 с. Текст : непосредственный.

РД 52.18.289-90. Методические указания. Методика выполнения измерений массовой доли подвижных форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия, кобальта, хрома, марганца) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом : методика измерений / разработана Государственный комитетом СССР по гидрометеорологии. Москва : 1990. 36 с. Текст : непосредственный.

РД 52.18.718-2008 Организация и порядок проведения наблюдений за загрязнением почв токсикантами промышленного происхождения : методика измерений / разработана ГУ НПО Тайфун. Обнинск : 2008. 77 с.

СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 №2: Зарегистрировано в Минюсте России 29 января 2021 г. № 62296. Москва. 469 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ступакова Галина Алексеевна – кандидат биологических наук, заведующая лабораторией метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии».

127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а

e-mail: vniiia@list.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2846-497X>

Игнатьева Елена Эдуардовна – старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии»

127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а

e-mail: ignatieva.elena@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5585-2302>

Щиплецова Татьяна Ивановна – старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии»

127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а

e-mail: vniiia.msi@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7996-3069>

Митрофанов Дмитрий Константинович – старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии»

127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а

e-mail: kot9pa_08@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0119-8832>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Galina A. Stupakova – Cand. Sci. (Biology), Head of the Laboratory for Metrological Support of Agroecological Monitoring, Pryanishnikov Institute of Agrochemistry (VNI Agrochemistry). 31a Pryanishnikova St., Moscow, 127434, Russia

e-mail: vniiia@list.ru

<https://orcid.org/0000-0002-2846-497X>

Elena E. Ignatieva – Senior Researcher of the Laboratory for Metrological Support of Agroecological Monitoring, Pryanishnikov Institute of Agrochemistry (VNI Agrochemistry). 31a Pryanishnikova St., Moscow, 127434, Russia

e-mail: ignatieva.elena@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5585-2302>

Tatyana I. Shchিপletsova – Senior Researcher of the Laboratory for Metrological Support of Agroecological Monitoring, Pryanishnikov Institute of Agrochemistry (VNI Agrochemistry). 31a Pryanishnikova St., Moscow, 127434, Russia

e-mail: vniiia.msi@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0001-7996-3069>

Dmitry K. Mitrofanov – Senior Researcher of the Laboratory for Metrological Support of Agroecological Monitoring, Pryanishnikov Institute of Agrochemistry (VNI Agrochemistry). 31a Pryanishnikova St., Moscow, 127434, Russia

e-mail: kot9pa_08@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0003-0119-8832>

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 543.635.2:543.242.3:543.544.5.068.7:543.94

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-35-56>



Разработка методик измерений для характеризации стандартных образцов углеводного состава молочных продуктов

О. С. Голынец , А. С. Сергеева , М. П. Крашенинина, О. С. Шохина 

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

✉ lab241@uniim.ru

Аннотация. Настоящая статья посвящена разработке методик измерений, использующих различные физико-химические методы для проведения всестороннего анализа углеводного состава пищевых систем. В основу первичной референтной методики измерений (ПРМИ) положен метод йодометрического титрования, основанный на способности йода в щелочной среде окислять альдосахара в соответствующие уроновые кислоты. Повышение точности ПРМИ достигнуто путем оптимизации параметров измерений, в том числе с привлечением метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектированием (ВЭЖХ/РМД), и установления их возможных пределов варьирования на основе многофакторного эксперимента. Применение ПРМИ позволило проводить измерения массовой доли углеводов (общего сахара) в виде суммы массовых долей редуцирующих и нередуцирующих сахаров в молоке и молочных продуктах, продукции зерно-молочной, продуктах низколактозных и безлактозных, в частности, в детском питании. С целью дальнейшей детализации углеводного состава разработаны высокоселективные методики измерений массовых долей лактозы и галактозы спектрофотометрическим (ферментативным) методом и массовых долей моно- и дисахаридов методом ВЭЖХ/РМД в молоке и молочных продуктах. Выявлено, что результаты измерений как суммарного содержания углеводов, так и отдельных моно- и дисахаридов в пробах молока и молочных продуктов, полученные различными методами (йодометрическое титрование, ВЭЖХ/РМД, ферментативный метод, рефрактометрия, ИК-спектроскопия, расчетный метод), согласуются между собой с учетом заявленных неопределенностей. Таким образом, подтверждена применимость разработанной ПРМИ в комплексе с другими методами для проведения углубленного анализа углеводного состава молока и молочных продуктов. Разработанные методики были использованы для характеристики стандартных образцов состава молочных продуктов (3 типа), моно- и дисахаридов (9 типов).

Ключевые слова: первичная референтная методика измерений, стандартные образцы, молоко и молочные продукты, углеводы, редуцирующие сахара, нередуцирующие сахара, моносахариды, дисахариды, йодометрия, высокоэффективная жидкостная хроматография, ферментативные методы

Используемые сокращения: ПРМИ – первичная референтная методика измерений; ВЭЖХ/РМД – высокоэффективная жидкостная хроматография с рефрактометрическим детектированием

Ссылка при цитировании: Разработка методик измерений для характеристики стандартных образцов углеводного состава молочных продуктов / О. С. Голынец [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 35–56. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-35-56>

Статья поступила в редакцию 18.04.2022; одобрена после рецензирования 20.05.2022; принята к публикации 15.06.2022.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Development of Measurement Procedures for the Characterization of Reference Materials for Carbohydrate Composition of Dairy Products

Olga S. Golynets , Anna S. Sergeeva , Maria P. Krasheninina , Olga S. Shokhina 

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (UNIIM–VNIIM), Yekaterinburg, Russia
✉ lab241@uniim.ru

Abstract. This article studies the development of measurement procedures based on various methods for a comprehensive analysis of the carbohydrate composition of food systems. The basis of the primary reference measurement procedure (PRMP) is the method of iodometric titration based on the ability of iodine to oxidize aldoses to the corresponding uronic acids in an alkaline medium. The accuracy of the PRMP was improved by optimizing the measurement parameters, including the method of high-performance liquid chromatography with refractometric detection (HPLC/RD), and by establishing their possible variation limit based on a multifactorial experiment. The application of the PRMP made it possible to measure the mass fraction of carbohydrates (total sugar) as the sum of the mass fractions of reducing and non-reducing sugars in milk and dairy products, grain and milk products, low-lactose and lactose-free products, including those used for preparing baby food. In order to further detail the carbohydrate composition, highly selective methods were developed for measuring the mass fractions of lactose and galactose by the spectrophotometric (enzymatic) method, and the mass fractions of mono- and disaccharides by the HPLC/RD method in milk and dairy products. It was found that the measurement results of both the total content of carbohydrates and individual mono- and disaccharides in the samples of milk and dairy products obtained by various methods (iodometric titration, HPLC/RD, enzymatic method, refractometry, IR spectroscopy, calculation method) are consistent with each other subject to the stated uncertainties. Thus, the applicability of the developed PRMP in combination with other methods for conducting an in-depth analysis of the carbohydrate composition of milk and dairy products was confirmed. The developed procedures were used to characterize reference materials for the composition of dairy products (3 types), mono- and disaccharides (9 types).

Keywords: primary reference measurement procedure, primary methods, reference materials, milk and dairy products, carbohydrates, reducing sugars, non-reducing sugars, monosaccharides, disaccharides, iodometry, high-performance liquid chromatography, enzymatic methods

Abbreviations used in the article: PRMP – primary reference measurement procedure; HPLC/RD – high-performance liquid chromatography with refractometry detection

For citation: Golynets O. S., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P., Shokhina O. S. Development of measurement procedures for the characterization of reference materials for carbohydrate composition of dairy products. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):35–56. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-35-56> (In Russ.).

The article was submitted 18.04.2022; approved after reviewing 20.05.2022; accepted for publication 15.06.2022.

Введение

Углеводы представляют собой многочисленный класс органических соединений, содержащих карбонильную группу и несколько гидроксильных групп и входящих в состав всех живых организмов. Они выполняют функцию источников и аккумуляторов энергии, выступают в качестве регуляторов ряда важнейших

биохимических реакций, входят в состав нуклеиновых кислот. Состав, молекулярная масса и свойства углеводов значительно различаются между собой. Различные продукты питания не могут быть охарактеризованы однозначным сочетанием и пропорциями индивидуальных сахаров, например: в молочных продуктах преобладает лактоза, в соковой продукции – фруктоза,

в хлебобулочной – преимущественно глюкоза, фруктоза, мальтоза. Кроме того, во многих продуктах присутствует сахароза как искусственно добавленный сахар. Особое внимание уделяется контролю углеводного состава пищевой продукции для диабетического, диетического лечебного или диетического профилактического питания. Информация об углеводном составе продуктов может быть также использована для выявления нарушения технологии изготовления пищевых продуктов [1, 2].

Широкая номенклатура углеводов и разнообразие их свойств обуславливает наличие более 50 стандартизованных методик их идентификации и количественного определения, основанных на различных физико-химических методах (рис. 1). Из них 18 методик измерений предназначены для определения содержания углеводов в молоке и молочных продуктах (табл. 1).

Как видно из рис. 1 и табл. 1, в Российской Федерации для определения содержания углеводов наиболее распространены титриметрические

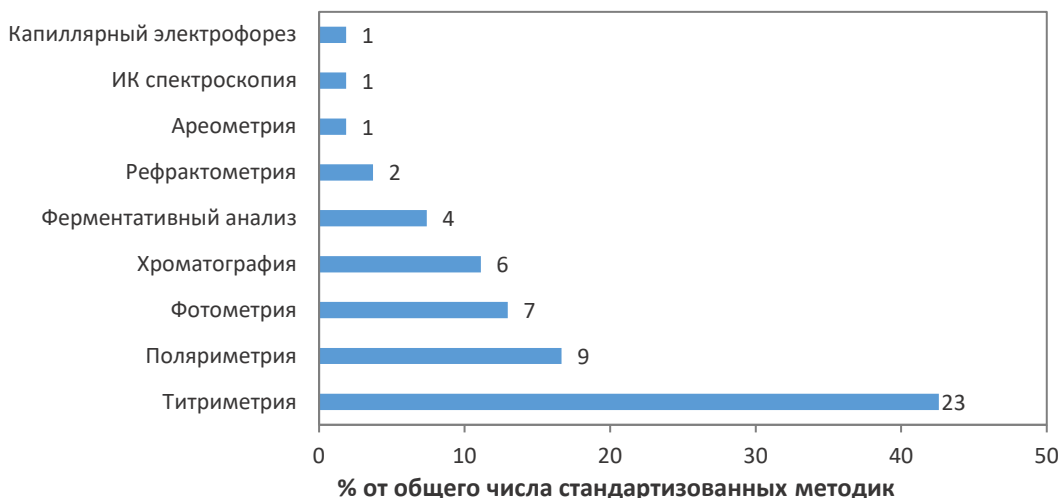


Рис. 1. Стандартизованные методики определения углеводного состава пищевых систем

Fig. 1. Standardized procedures for determining the carbohydrate composition of food systems

Таблица 1. Стандартизованные методики измерений содержания углеводов в молоке и молочных продуктах

Table 1. Standardized procedures for measuring carbohydrate content in milk and dairy products

Нормативный документ	Объект измерений	Метод измерений	Измеряемая величина
ГОСТ Р 51258–99	молоко и молочные продукты	ферментативный анализ	сахароза, глюкоза
ГОСТ Р 51469–99	казеины и казеинаты	фотометрия	лактоза
ГОСТ Р 54667–2011	молоко и продукты переработки молока	йодометрия, титрование по методу Бертрана, феррицианидный метод, поляриметрия	сахароза, общий сахар, лактоза
ГОСТ Р 54760–2011	продукты молочные составные и продукты детского питания на молочной основе	ВЭЖХ/РМД	сахароза, лактоза, галактоза, фруктоза
ГОСТ Р 55063–2012	сыры и сыры плавленые	поляриметрия	сахароза
ГОСТ Р 55361–2012	жир молочный, масло и паста масляная из коровьего молока	йодометрия	сахароза
ГОСТ 29248–91	консервы молочные	йодометрия	сахароза, лактоза

Окончание табл. 1
End of Table 1

Нормативный документ	Объект измерений	Метод измерений	Измеряемая величина
ГОСТ 30305.2–95	консервы молочные сгущенные и продукты молочные сухие	поляриметрия	сахароза
ГОСТ 30648.7–99	продукты молочные для детского питания	поляриметрия, йодометрия	сахароза
ГОСТ 32255–2013	молоко и молочные продукты	ИК-спектроскопия, поляриметрия	лактоза
ГОСТ 33527–2015	молочные и молочные составные продукты для детского питания	капиллярный электрофорез	фруктоза, глюкоза, лактоза, сахароза
ГОСТ 33957–2016	сыворотка молочная и напитки на ее основе	поляриметрия	лактоза
ГОСТ 34304–2017	молоко и молочные продукты	ферментативный анализ	лактоза, галактоза

и поляриметрические методы измерений. При этом среди титриметрических методик преобладает йодометрическое титрование. Перечисленные методы измерений имеют ряд преимуществ и недостатков. Титриметрические методики позволяют определить суммарное содержание углеводов (общего сахара) в виде суммы массовых долей редуцирующих и нередуцирующих сахаров без разделения на индивидуальные сахара [3]. Ферментативный анализ характеризуется высокой специфичностью, чувствительностью, достоверностью и воспроизводимостью результатов, простотой процедуры подготовки проб и измерений. В то же время, данные методы не являются универсальными, так как для каждого индивидуального сахара необходимо подбирать соответствующие ферменты, которые являются дорогостоящими и в ряде случаев труднодоступными [4]. Преимуществом хроматографических методов и капиллярного электрофореза является возможность идентификации углеводного состава продуктов с последующим количественным определением содержания индивидуальных сахаров [5]. Однако они требуют наличия высокочистых индивидуальных сахаров, подбора оптимальных условий хроматографирования и параметров колонок в каждом конкретном случае. К преимуществам рефрактометрии, поляриметрии, ареометрии, фотометрии относятся простота и быстрота анализа. Недостатками является необходимость построения градуировочных кривых, невозможность разделения смеси индивидуальных сахаров и, как следствие, ограничение области применения анализом

проб, имеющих в составе только один вид сахара [6, 7]. Метод ИК-спектроскопии, реализованный в экспресс-анализаторах состава продуктов, позволяет проводить одновременно количественную оценку различных показателей качества, в том числе, содержания индивидуальных сахаров: лактозы, глюкозы и фруктозы суммарно, сахарозы и глюкозы суммарно, сахарозы. Однако данный метод также требует построения градуировочных зависимостей путем набора статистических данных по измерениям большого количества образцов продуктов (обычно 40–90 образцов) с использованием референтных методов [8, 9].

Проведенный анализ измерений содержания углеводов в пищевых системах выявил следующие проблемы: 1) зависимость результата измерений от выбора условий проведения анализа и, как следствие, расхождение между результатами измерений, полученных с использованием разных методов; 2) необходимость доработки ряда стандартизованных методик в части включения новых объектов, исследования и оптимизации параметров измерений; 3) отсутствие сведений о систематической составляющей погрешности измерений; 4) отсутствие единой универсальной методики, пригодной для идентификации и количественного определения сахаров (как их общего содержания, так и отдельно каждого из них в смесях); 5) ограниченность номенклатуры стандартных образцов для установления градуировочной зависимости косвенных методов измерений и контроля точности получаемых результатов.

Таким образом, актуальной представляется разработка первичной референтной методики измерений (ПРМИ) для метрологического обеспечения измерений массовой доли углеводов в пищевых системах, а также исследование ее применимости в комплексе с другими методами для проведения всестороннего анализа углеводного состава на примере молочной продукции.

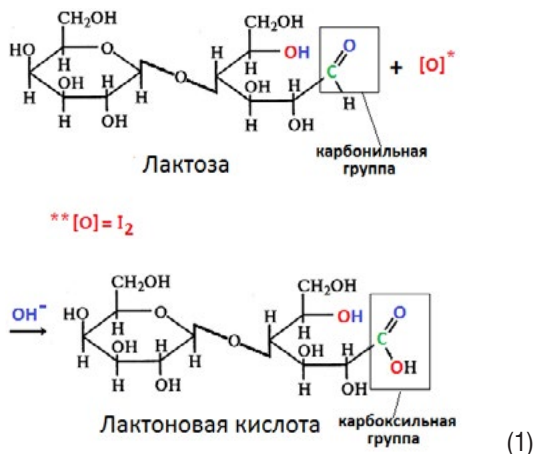
Материалы и методы

Метод йодометрического титрования. Основан на способности ряда углеводов (всех моносахаридов и некоторых дисахаридов – мальтоза, лактоза) проявлять редуцирующие (восстанавливающие) свойства в окислительно-восстановительных реакциях за счет наличия в их структуре свободной карбонильной группы, способной окисляться до карбоксильной группы. Процедуру анализа на примере проб молочных продуктов можно разбить на несколько этапов:

1. *Подготовка пробы* заключалась в осаждении белков и жиров путем добавления растворов сульфата меди и гидроксида натрия. Образующийся осадок, состоящий из денатурированных белков и омыленных жиров, удаляли путем фильтрования. Оставшийся фильтрат, представляющий собой раствор редуцирующих и нередуцирующих сахаров, разделяли на две части.

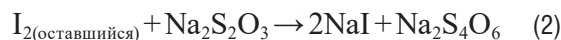
2. Определение содержания редуцирующих сахаров

В первую часть фильтрата добавляли избыток окислителя (йода) и раствор гидроксида натрия (для создания сильнощелочной среды). В результате происходило окисление редуцирующих сахаров в соответствии с реакцией:



Нередуцирующие сахара (в частности, сахароза) в реакцию окисления не вступали.

Оставшийся йод оттитровывали 0,1 н раствором тиосульфата натрия:

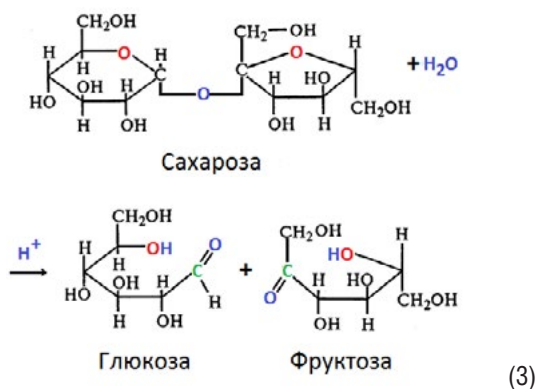


С целью нейтрализации раствора щелочи и создания сильноокислой реакции среды добавляли раствор соляной кислоты.

Титрование осуществляли на автоматическом титраторе Т5 фирмы «Mettler Toledo GmbH» (Швейцария, рег. № 65147–16) в комплекте с датчиком DMI 140-SC – комбинированный электрод с платиновым кольцом и керамической диафрагмой для окислительно-восстановительного титрования в водной среде. Стандартизацию титранта (тиосульфата натрия) осуществляли по стандартному образцу состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215–81. Для контроля pH использовали pH-метр рВ-11 фирмы «Sartorius» (Германия, рег. № 23011–02).

3. Определение содержания общего сахара

Вторую часть фильтрата подвергали гидролизу (или инверсии), в результате которого редуцирующие и нередуцирующие олиго- и полисахариды разлагались с образованием моносахаридов:



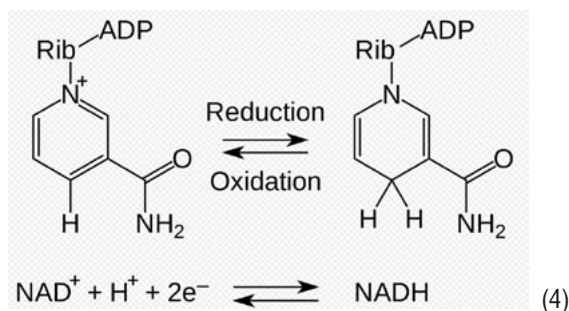
В гидролизат, содержащий моносахариды, добавляли избыток окислителя (йода). Оставшийся йод оттитровывали 0,1 н раствором тиосульфата натрия по реакции (2).

4. Определение содержания нередуцирующих сахаров

Рассчитывали по разности между результатами анализа, полученными на втором и третьем этапе.

Спектрофотометрический (ферментативный) метод. Метод определения содержания галактозы основан на окислении галактозы, содержащейся в освобожденном от жира и белка водном экстракте пробы молока или молочных продуктов, под действием никотинамидадениндинуклеотида (НАД+) в присутствии фермента б-галактозодегидрогеназы (ГДГ) и фотометрическом измерении массовой доли образовавшейся окисленной формы

никотинамидадениндинуклеотида (НАДН) (уравнение 4) при длине волны 340 нм, эквивалентной массовой доле галактозы в пробе (свободная галактоза). Осаждение белков и жиров осуществляли с помощью растворов сульфата цинка и гексациано-(II)-феррата калия с последующим фильтрованием через сухой гофрированный фильтр.



Метод определения содержания лактозы основан на гидролизе лактозы, содержащейся в освобожденном от жира и белка водном экстракте пробы молока или молочных продуктов, в присутствии фермента β -галактозидазы (ГЗ) до глюкозы и галактозы, окислении имеющейся в пробе галактозы (свободная галактоза плюс образовавшаяся при гидролизе лактоза) под действием НАД⁺ в присутствии фермента ГДГ до галактоновой кислоты, фотометрическом измерении массовой доли образовавшегося НАДН при длине волны 340 нм, эквивалентной массовой доле галактозы, и расчете массовой доли лактозы по разности оптических плотностей данного раствора и раствора, используемого при определении свободной галактозы.

Определение оптической плотности осуществляли на спектрофотометре UV/VIS Excellence модели UV5 фирмы «Mettler-Toledo AG» (Швейцария, рег. № 64436–16). Для расчета количественного содержания сахаров использовали закон Бугера-Ламберта-Бера, определяющий ослабление параллельного монохроматического пучка света при распространении его в поглощающей среде.

Высокоэффективная жидкостная хроматография с рефрактометрическим детектированием (ВЭЖХ/РМД). Метод основан на разделении смеси углеводов в фильтрате, полученном после удаления жира и белка из пробы продукта, на хроматографической колонке в режиме изократического элюирования и их регистрации с помощью рефрактометрического детектора. Приготовление фильтрата проводили аналогично методу йодометрического титрования. Идентификацию углеводов осуществляли путем

сравнения хроматографических характеристик (времени удерживания) летучих производных исследуемых углеводов и соответствующих производных образцов сравнения. Количественное определение проводили по градуировочным характеристикам, построенным с использованием водных растворов индивидуальных моно- и дисахаридов с предварительно установленной массовой долей основного вещества.

Измерения выполняли с использованием хроматографа жидкостного лабораторного «Маэстро 14» (производитель – ООО «Интерлаб», Россия, рег. № 58826–14) в комплекте с рефрактометрическим детектором. Для измерений использовали колонку Hi-Plex Ca (Duo) (300×6,5 mm). Анализ проводили в изократическом режиме с элюентом в виде воды высокой степени чистоты, подготовленной с применением системы получения сверхчистой воды Arium mini производства «Sartorius Lab Instruments GmbHs Co, KG» (Германия). Скорость потока элюента 0,3–0,4 мл/мин.; температура термостата колонки 80 °С; объем аликвоты 10 мкл.

Рефрактометрический метод. Основан на использовании установленной зависимости между концентрацией и показателем преломления водных растворов лактозы. Приготовление фильтрата проводили аналогично методу йодометрического титрования. Измерения показателя преломления выполняли с использованием плотномера-рефрактометра RM40 производства фирмы «Mettler-Toledo AG» (Швейцария, рег. № 44178–15).

ИК-спектроскопия. Основана на измерении интенсивностей оптического излучения, прошедшего через кювету с исследуемым образцом в ИК области спектра. Измерения выполняли с использованием анализаторов молока и молочных продуктов MIRA производства фирмы «Bruker Optik GmbH» (Германия, рег. № 79313–20) и MilkoScan FT3 производства фирмы «FOSS Analytical A/S» (Дания, рег. № 80513–20).

Расчетный метод. Массовая доля углеводов в пробе продукта рассчитывалась по разности «сто минус сумма массовых долей белка, жира, влаги и золы в пробе продукта» [10, 11]. Массовую долю белка определяли методом Кьельдаля на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 [12], массовую долю жира – методом Рэнделла в соответствии с ПРМИ массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье [13], массовую долю влаги – методом воздушно-тепловой сушки на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой

(молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017 [14], массовую долю золы – гравиметрическим методом в соответствии с ПРМИ массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье [15].

Все используемые средства измерений имели действующие свидетельства о поверке.

Результаты и их обсуждение

Разработка ПРМИ массовой доли углеводов в пищевых продуктах и продовольственном сырье

Выбор параметров измерений ПРМИ

Выбор метода йодометрического титрования для разработки ПРМИ обусловлен тем, что титриметрия, во-первых, относится к относительно-первичным методам анализа [16], во-вторых, указана в качестве арбитражного метода в стандартах на молочную продукцию, хлеб и хлебобулочную продукцию, сахар по ГОСТ Р 54667–2011, ГОСТ 5672-68, ГОСТ 12575–2001 соответственно. При создании ПРМИ основывались на режимах измерений, установленных в стандартизованных методиках, для которых с целью повышения точности проводили проверку, оптимизацию и установление возможных пределов их варьирования.

Массовую долю редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы, ω_1 , %, в испытуемой пробе вычисляли по формуле:

$$\omega_1 = \frac{C_{Na_2S_2O_3} \cdot (V_{Na_2S_2O_3, 0, \text{до инверсии}} - V_{Na_2S_2O_3, \text{до инверсии}}) \cdot \frac{M_{C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O}}{V_{м.к.}} \cdot 0,97}{10 \cdot m_{нав} \cdot 2} \cdot \frac{V_{ал}}{V_{ал}} \cdot 0,99, \quad (5)$$

где $C_{Na_2S_2O_3}$ – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, моль/дм³; $V_{Na_2S_2O_3, 0, \text{до инверсии}}$ – объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода, оставшегося после реакции с холостой пробой до инверсии, см³; $V_{Na_2S_2O_3, \text{до инверсии}}$ – объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода, оставшегося после реакции с углеводом, до инверсии пробы, см³; $M_{C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O}$ – молярная масса моногидрата лактозы, г/моль; $V_{м.к.}$ – объем мерной колбы, в которой растворена навеска пробы, см³; $V_{ал}$ – объем аликвоты, взятый на титрование, см³; $m_{нав}$ – масса навески пробы, взятая на анализ, г; 2 – число, учитывающее стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; 0,97 – коэффициент, учитывающий полноту прохождения реакции взаимодействия сахаров с йодом по ГОСТ 29248–91.

Массовую долю нередуцирующих сахаров в пересчете на сахарозу, ω_2 , %, в испытуемой пробе вычисляли по формуле:

$$\omega_2 = \frac{C_{Na_2S_2O_3} (V_{0Na_2S_2O_3, 0, \text{после инверсии}} - V_{Na_2S_2O_3, \text{после инверсии}} - V_{Na_2S_2O_3, 0, \text{до инверсии}} + V_{Na_2S_2O_2, \text{до инверсии}}) \cdot \frac{M_{C_{12}H_{22}O_{11}} \cdot V_{м.к.}}{V_{ал}} \cdot 0,99}{2 \cdot 10 \cdot m_{нав}}, \quad (6)$$

где $C_{Na_2S_2O_3}$ – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, моль/дм³; $V_{Na_2S_2O_3, 0, \text{до инверсии}}$ – объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода, оставшегося после реакции с холостой пробой до инверсии, см³; $V_{Na_2S_2O_2, \text{до инверсии}}$ – объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода, оставшегося после реакции с пробой до инверсии пробы, см³; $V_{0Na_2S_2O_3, 0, \text{после инверсии}}$ – объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода, оставшегося после реакции с холостой пробой после инверсии, см³; $V_{Na_2S_2O_3, \text{после инверсии}}$ – объем тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода, оставшегося после реакции с пробой после инверсии пробы, см³; $M_{C_{12}H_{22}O_{11}}$ – молярная масса сахарозы, г/моль; $V_{м.к.}$ – объем мерной колбы, в которой растворена навеска пробы, см³; $V_{ал}$ – объем аликвоты, взятый на титрование, см³; $m_{нав}$ – масса навески пробы, взятая на анализ, г; 2 – число, учитывающее стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции; 0,99 – коэффициент, учитывающий полноту прохождения реакции взаимодействия сахаров с йодом.

Массовую долю углеводов (общего сахара) ω_3 , %, находили суммированием редуцирующих и нередуцирующих сахаров:

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2, \quad (7)$$

где ω_1 – массовая доля редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы по (5), %; ω_2 – массовая доля нередуцирующих сахаров в пересчете на сахарозу по (6), %.

Влияющими факторами при проведении измерений массовой доли редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы являются масса навески, объемы сульфата меди и гидроксида натрия (осадители белков и жиров), аликвоты фильтрата, избытка йода, гидроксида натрия и соляной кислоты. Результаты экспериментов по выбору параметров измерений

на примере проб сухого молока представлены на рис. 2, 3 и табл. 2, 3.

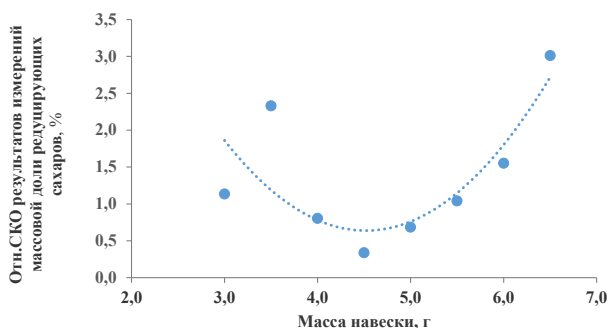


Рис. 2. Результаты варьирования массы навески

Fig. 2. The results of varying the weight of the sample

Таблица 2. Результаты варьирования объема раствора сульфата меди

Table 2. The results of varying the volume of copper sulfate solution

Объем сульфата меди, использованный для осаждения, см ³	Массовая доля редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы, %
16	37,85
14	37,78
12	37,88
10	37,76
7	40,47
5	Проведение фильтрования невозможно
3	
1	

Критерием выбора массы навески, равной 5 г, являлось получение минимального разброса результатов измерений (рис. 2) на основании относительного среднеквадратического отклонения (СКО), рассчитанного по пяти параллельным определениям массовой доли редуцирующих сахаров.

При выборе объемов осадителей ориентировались на качество получаемого фильтрата: он должен быть прозрачным. Объемы раствора сульфата меди варьировали от 1 до 16 см³ (табл. 2), а объемы раствора гидроксида натрия – от 1 до 6 см³ (табл. 3).

Как видно из табл. 2, резкое изменение результатов измерений наблюдается при изменении объема

Таблица 3. Результаты варьирования объема гидроксида натрия

Table 3. The results of varying the volume of sodium hydroxide

Объем гидроксида натрия, использованный для осаждения, см ³	Массовая доля редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы, %
6	56,56
5	48,96
4	44,48
3	44,90
2	44,95
1	44,45

сульфата меди от 7 до 10 см³. Дальнейшее увеличение объема сульфата меди приводит к увеличению объема пробы и, следовательно, расхода реактивов, но не оказывает существенного влияния на результат. При объеме сульфата меди 7 см³ происходит образование мелкодисперсного осадка, который частично попадает в фильтрат, вызывая побочные реакции и, как следствие, завышение результатов измерений. Кроме того, мелкодисперсный осадок заполняет поры фильтровальной бумаги, что значительно затрудняет процесс фильтрации. Дальнейшее уменьшение объема осадителя приводит к невозможности проведения фильтрации. Таким образом, для проведения измерений выбран объем раствора сульфата меди, равный 10 см³.

Раствор гидроксида натрия используется для создания щелочной среды, поэтому в качестве оптимального значения объема гидроксида натрия выбран максимально возможный объем щелочи – 4 см³, при котором еще не происходит побочных реакций, проводящих к увеличению результата измерений (табл. 3).

С целью выбора оптимальных объемов фильтрата и избытка йода проведены экспериментальные исследования, в ходе которых объем фильтрата варьировали от 10 до 35 см³, избытка йода – от 15 до 30 см³. Варьирование объема фильтрата не приводило к существенным изменениям в результатах измерений массовой доли редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы. При этом изменение объема избытка йода давало резкий скачок в результатах измерений при переходе объема от 25 до 30 см³. Для проведения измерений выбраны объемы фильтрата и йода, равные 25 см³, при которых соблюдается

соотношение между веществами, вступающими в реакцию окисления-восстановления.

Объем гидроксида натрия, обеспечивающий pH ~11,5 для протекания реакции окисления моносахаридов, составил 37,5 см³. Объем соляной кислоты, обеспечивающий нейтрализацию раствора щелочи и создание сильноокислой среды (pH ~1,5) для проведения титрования, составил 8 см³.

Дополнительными влияющими факторами при проведении измерений общего сахара (этап 3) являются объем соляной кислоты, необходимый для гидролиза, время и температура гидролиза (инверсии). Параметры проведения гидролиза должны обеспечивать 100 % извлечение общего сахара и сахарозы (т. е. полное прохождение реакции гидролиза сахарозы, но отсутствие гидролиза лактозы). Для проверки полноты прохождения реакции гидролиза в соответствии с методикой измерений были приготовлены фильтраты из высокочистых реактивов моногидрата лактозы и сахарозы с предварительно оцененной массовой долей основного вещества (табл. 8). Далее гидролизаты анализировали методом ВЭЖХ/РМД. Результаты измерений представлены в табл. 4. Влияние температуры гидролиза на степень разложения сахарозы на глюкозу и фруктозу и лактозы на глюкозу и галактозу проиллюстрировано соответственно на рис. 3–4, где мЕд.Рефр.– условное обозначение выходного сигнала детектора.

Как видно из табл. 4 и рис. 3, 4, рост температуры гидролиза повышает степень разложения сахарозы, в то время как степень разложения лактозы менее подвержена влиянию параметров гидролиза. В большинстве случаев, указанных в табл. 4, вариация массовой доли основного вещества находится в пределах погрешности измерения метода. Однако при температуре 67 °С наблюдается разложение около 2 % лактозы. Образовавшиеся в результате гидролиза лактозы глюкоза и галактоза также будут вступать в реакцию окисления, что приведет к получению завышенных результатов измерений общего сахара. Уменьшенный в 2 раза объем раствора соляной кислоты не обеспечивает достаточную кислотность среды, необходимую для гидролиза, что ведет к неполному разложению сахарозы и получению заниженных результатов измерений. В ходе эксперимента по варьированию времени гидролиза также установлено, что реакция гидролиза количественно протекает за 10 минут. Таким образом, для проведения измерений выбрана температура гидролиза 57 °С, время гидролиза 10 минут, объем раствора соляной кислоты (массовая концентрация 7,3 моль/дм³) 2,5 см³, обеспечивающий pH ~1,5.

Оценка показателей точности ПРМИ

После установления параметров измерений проводили оценивание неопределенности результатов измерений массовой доли углеводов в пищевых системах.

Таблица 4. Результаты варьирования температуры, времени гидролиза и объема раствора соляной кислоты

Table 4. The results of varying temperature, hydrolysis time and volume of hydrochloric acid solution

№ опыта	Температура гидролиза, °С	Объем раствора соляной кислоты, см ³	Время гидролиза, мин.	Массовая доля сахарозы в гидролизате, %	Массовая доля лактозы в гидролизате, %
1	53,0	2,5	10	1,51	99,80
2	57,0	2,5	10	0,03	99,71
3	67,0	2,5	10	0,02	97,69
4	53,0	1,25	10	14,12	99,89
5	57,0	1,25	10	4,34	99,78
6	63,0	1,25	10	0,41	99,58
7	67,0	1,25	10	0,02	99,14
8	57,0	2,5	8	0,35	99,67
9	57,0	2,5	6	1,75	99,67
10	63,0	2,5	8	0,02	99,03

Курсивом обозначены выбранные параметры измерений.

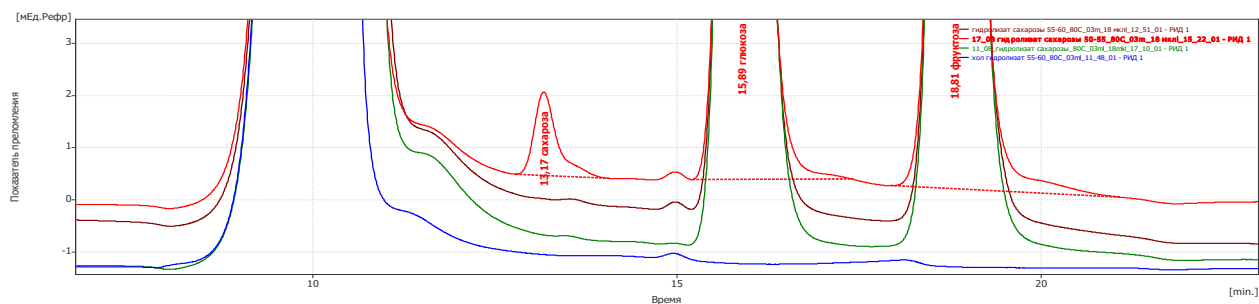


Рис. 3. Хроматограммы гидролизатов сахарозы при объеме раствора соляной кислоты 2,5 см³, времени гидролиза 10 минут и различных температурах гидролиза: 1 (синий) – холостой опыт; 2 (зеленый) – 67 °С, 3 (коричневый) – 57 °С, 4 (красный) – 53 °С

Fig. 3. Chromatograms of sucrose hydrolysates with a volume of hydrochloric acid solution of 2.5 cm³, hydrolysis time of 10 minutes and various hydrolysis temperatures: 1 (blue) – blank experiment; 2 (green) – 67 °C, 3 (brown) – 57 °C, 4 (red) – 53 °C

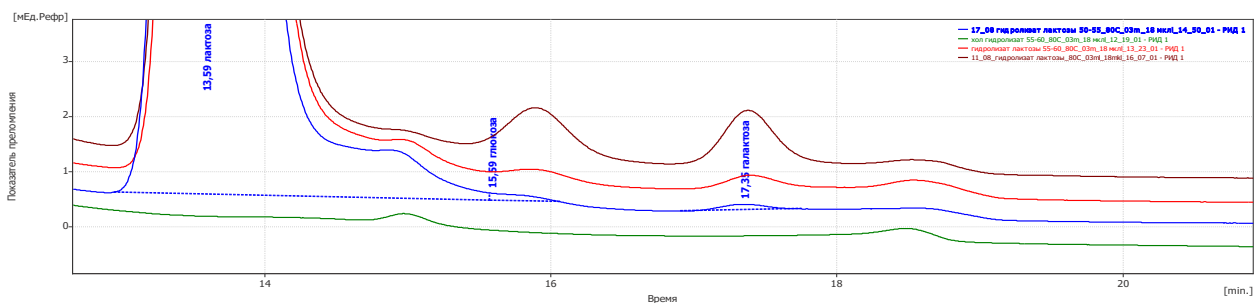


Рис. 4. Хроматограммы гидролизатов лактозы при объеме раствора соляной кислоты 2,5 см³, времени гидролиза 10 минут и различных температурах гидролиза: 1 (зеленый) – холостой опыт; 2 (синий) – 53 °С, 3 (красный) – 57 °С, 4 (коричневый) – 67 °С

Fig. 4. Chromatograms of lactose hydrolysates at a volume of hydrochloric acid solution of 2.5 cm³, hydrolysis time of 10 minutes and various hydrolysis temperatures: 1 (green) – blank experiment; 2 (blue) – 53 °C, 3 (red) – 57 °C, 4 (brown) – 67 °C

Оценку показателей прецизионности выполняли по ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 с использованием модели гетерогенного материала. Оценку показателя правильности проводили с учетом источников погрешности (неопределенности) определения величин, входящих в уравнения измерений (5–7), а также методических факторов в соответствии с Руководством ЕВРАХИМ/СИТАК [17]. Возможные пределы варьирования методических параметров, а также связанное с этим смещение оценивали путем проведения многофакторного эксперимента [18], который впоследствии обрабатывался регрессионным анализом с помощью пакета анализа Microsoft Excel. Область применения и метрологические характеристики ПРМИ массовой доли углеводов в пищевых продуктах и продовольственном сырье представлены в табл. 5. Разработанная ПРМИ обладает запасом точности по отношению к стандартизованным методикам измерений в соотношении от 1:2 до 1:3.

В ходе расширения области применения ПРМИ была разработана также методика измерений массовой доли редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы в жидких молочных продуктах методом йодометрического титрования. Диапазон измерений массовой доли редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы для молока питьевого составил от 4,00 % до 5,50 % включ., для сливок питьевых – от 3,00 % до 8,00 % включ. Границы абсолютной погрешности (при доверительной вероятности $P=0,95$) составили $\pm 0,08$ %, расширенная неопределенность (при коэффициенте охвата $k=2$) 0,08 % [19].

Результаты международных сличений ПРМИ

Экспериментальное подтверждение эквивалентности разработанной ПРМИ аналогичным методикам (методам) измерений иностранных государств проведено в 2019 г. в ходе участия УНИИМ в раунде межлабораторных сличительных испытаний

Таблица 5. Диапазоны измерений, значения показателей точности ПРМИ
Table 5. Measurement ranges, accuracy values of the PRMP

Объект измерений	Диапазон измерений, %	Границы абсолютной погрешности при P=0,95, %	Расширенная неопределенность при k=2, %
Массовая доля редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы			
Молоко и молочные продукты, в том числе для детского питания	от 1,0 до 60 включ.	±0,25	0,25
Продукция зерновая и зерно-молочная для детского питания	от 10 до 80 включ.		
Продукты низколактозные и безлактозные, в том числе для детского питания	от 0,5 до 5,0 включ.		
Массовая доля нередуцирующих сахаров в пересчете на сахарозу			
Молоко и молочные продукты, в том числе для детского питания	от 0,5 до 50 включ.	±0,30	0,30
Продукция зерновая и зерно-молочная для детского питания	от 0,5 до 30 включ.		
Продукты низколактозные и безлактозные, в том числе для детского питания	от 0,5 до 10 включ.		
Массовая доля углеводов (общего сахара)			
Молоко и молочные продукты, в том числе для детского питания	от 1 до 80 включ.	±0,40	0,40
Продукция зерновая и зерно-молочная для детского питания	от 20 до 80 включ.		
Продукты низколактозные и безлактозные, в том числе для детского питания	от 1 до 25 включ.		

по определению массовой доли моногидрата лактозы в молочной сыворотке (Proficiency Testing Study type G EPQS783 Whey Powder), организованных MUVA Kempten GmbH (Германия). В раунде приняли участие 37 лабораторий из 12 стран. Для измерения массовой доли моногидрата лактозы в молочной сыворотке лаборатории-участницы использовали титриметрический, ферментативный и хроматографический методы измерений в соответствии с ISO 5765-2, ISO 22662:2017, VDLUFA

C20.2.3 [20]. Результат измерений массовой доли моногидрата лактозы в молочной сыворотке, полученный по ПРМИ с указанием z - и z' -индексов, рассчитанных MUVA Kempten GmbH (Германия) по результатам всех лабораторий-участниц согласно ISO 13528:2015, представлен в табл. 6.

Так как значения z - и z' -индексов менее 2, то результат измерений по ПРМИ является удовлетворительным. Это свидетельствует об эквивалентности

Таблица 6. Результат измерений массовой доли моногидрата лактозы в молочной сыворотке, полученный по ПРМИ в раунде «EPQS783 Whey Powder»

Table 6. The measurement result of the mass fraction of lactose monohydrate in milk whey obtained by the PRMP in the round «EPQS783 Whey Powder»

Результат измерений массовой доли моногидрата лактозы по ПРМИ, %	Приписанное значение массовой доли моногидрата лактозы, %	z -индекс	z' -индекс
75,97 $\pm$ 0,25	74,56 $\pm$ 0,50	0,94	0,89

разработанной ПРМИ аналогичным методикам (методам) измерений, применяющимся иностранными государствами.

Разработка высокоселективных методик определения углеводного состава молочной продукции

ПРМИ позволяет получить результат измерений массовой доли углеводов (общего сахара) в виде суммы массовых долей редуцирующих и нередуцирующих сахаров. В то же время для некоторых групп продуктов питания (например, при анализе специализированной продукции) необходимо определение содержания конкретных индивидуальных сахаров. Поэтому следующим этапом являлась разработка высокоселективных методик, основанных на спектрофотометрическом (ферментативном) методе и ВЭЖХ/РМД, что позволило провести детализацию углеводного состава на конкретные виды моносахаридов и дисахаридов.

Разработка методики измерений массовых долей лактозы и галактозы в молоке и молочных продуктах спектрофотометрическим методом

В настоящей методике измерений для количественного определения содержания галактозы и лактозы градуировочная характеристика не используется, как обычно принято для спектральных методов анализа. Для расчета использовали закон Бугера-Ламберта-Бера, определяющий ослабление параллельного монохроматического пучка света при распространении его в поглощающей среде. Согласно этому закону, при прочих равных условиях оптическая плотность прямо пропорциональна толщине поглощающего слоя и концентрации светопоглощающих частиц, т. е., например, содержанию галактозы:

$$\Delta A_{\Gamma} = \varepsilon l C, \quad (8)$$

где ΔA_{Γ} – значение оптической плотности раствора, связанное с окислением свободной галактозы, Б; ε – молярный коэффициент поглощения НАДН, $\text{дм}^3/\text{ммоль} \cdot \text{см}$; l – длина кюветы, см; C – молярная концентрация раствора, $\text{моль}/\text{дм}^3$.

Выразив из формулы (8) молярную концентрацию раствора галактозы, получаем

$$C = \frac{\Delta A_{\Gamma}}{\varepsilon l}. \quad (9)$$

При умножении формулы (9) на объем раствора в кювете, V_1 , см^3 , и на молярную массу галактозы, M_{Γ} , $\text{г}/\text{моль}$, получаем массу галактозы в кювете, m_{Γ} , г:

$$m_{\Gamma} = \frac{\Delta A_{\Gamma} \cdot M_{\Gamma} \cdot V_1 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3}}{\varepsilon l}, \quad (10)$$

Массовая доля галактозы, W_{Γ} , %, в общем виде рассчитывается по формуле:

$$W_{\Gamma} = \frac{m_{\Gamma}}{m} \cdot 100, \quad (11)$$

где m – масса навески, г.

Подставляем формулу (10) в формулу (11) и с учетом разведения пробы получаем формулу для расчета массовой доли галактозы, W_{Γ} , %:

$$\begin{aligned} W_{\Gamma} &= \frac{\Delta A_{\Gamma} \cdot M_{\Gamma} \cdot V_1 \cdot 10^{-6}}{\varepsilon l m} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал}}} \cdot 100 = \\ &= \frac{\Delta A_{\Gamma} \cdot M_{\Gamma} \cdot V_1 \cdot 10^{-4}}{\varepsilon l m} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал}}}, \end{aligned} \quad (12)$$

где $V_{\text{м.к.}}$ – объем мерной колбы, использованный при разведении пробы в процессе ее подготовки к анализу, см^3 ; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты, помещенной в кювету, см^3 .

Аналогично выводится формула для расчета массовой доли лактозы, $W_{\text{Л}}$, %:

$$W_{\text{Л}} = \frac{\Delta A_{\text{Л}} \cdot M_{\text{Л}} \cdot V_1 \cdot 10^{-4}}{\varepsilon l m} \cdot \frac{V_{\text{м.к.}}}{V_{\text{ал}}}, \quad (13)$$

где $\Delta A_{\text{Л}}$ – значение оптической плотности раствора, связанное с гидролизом лактозы, Б; $M_{\text{Л}}$ – молярная масса лактозы, $\text{г}/\text{моль}$.

Влияющими факторами при проведении измерений массовых долей лактозы и галактозы являются длина волны падающего излучения и значение молярного коэффициента пропускания. С целью выбора рабочей длины волны был получен спектр поглощения раствора лактозы в диапазоне от 190 до 1100 нм (рис. 5).

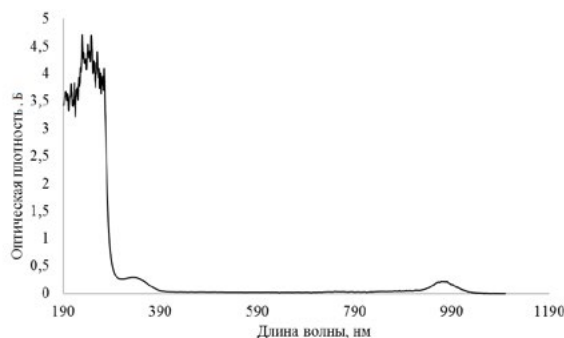


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора лактозы от длины волны

Fig. 5. The optical density dependence of lactose solution on the wavelength

Как видно из рис. 5, в видимой области спектра в диапазоне от 400 до 760 нм пики отсутствуют. В ультрафиолетовой области в диапазоне от 200 до 300 нм наблюдаются интенсивные пики, однако эта часть спектра является нерабочей ввиду слишком больших значений оптической плотности. В качестве рабочей длины волны выбрано значение 340 нм, поскольку при этом значении наблюдается максимум на спектре поглощения (что позволит повысить чувствительность определения), а значение оптической плотности составляет 0,32 Б и находится в пределах диапазона измерений спектрофотометра (от 0,03 до 3,0 Б).

Так как значение молярного коэффициента пропускания при применении закона Бугера-Ламберта-Бера зависит от длины волны, природы светопоглощающего вещества, применяемой лампы спектрофотометра, температуры раствора, то при постановке методики на конкретном оборудовании требуется его проверка. Проверка значений молярного коэффициента пропускания была выполнена с использованием контрольного раствора с массовой концентрацией моногидрата лактозы 0,495 г/дм³, приготовленного из реактива моногидрата лактозы с предварительно оцененной массовой долей основного вещества (табл. 8). Рассчитанное значение молярного коэффициента пропускания составило 6,28 дм³/ммоль·см.

Оценивание показателей точности методики измерений проводили по алгоритму, описанному выше для ПРМИ. Полученные метрологические характеристики представлены в табл. 7.

Разработка методики измерений массовых долей моно- и дисахаридов в молоке и молочных продуктах методом ВЭЖХ/РМД

Массовую долю моно- и дисахаридов в испытуемой пробе, W_{ygl} , %, рассчитывали по формуле:

$$W_{ygl} = \frac{100S_{ygl}V_{м.к.}}{amV_{al}}, \quad (14)$$

где S_{ygl} – средняя площадь пика моно- и дисахарида, усл. ед.; a – тангенс угла наклона градуировочной прямой; m – масса навески, г; $V_{м.к.}$ – объем мерной колбы, использованный при разведении пробы в процессе ее подготовки к анализу, см³; V_{al} – объем аликвоты, мм³.

Результаты оценки массовой доли основного вещества в исходных высокочистых реактивах моно- и дисахаридов для приготовления градуировочных растворов методом массового баланса (сто минус сумма примесей) в соответствии с МИ 3561–2016 представлены в табл. 8. В этой же таблице приведены параметры градуировочных характеристик, используемых для расчета массовой доли моно- и дисахаридов, где y – отклик рефрактометрического детектора, усл. ед.; x – масса углевода в аликвоте, мг. Коэффициент корреляции для всех моно- и дисахаридов составил более 0,9999.

Оценивание показателей точности методики измерений проводили по алгоритму, описанному выше для ПРМИ. Предел количественного определения (LOQ) лактозы, оцененный для соотношения сигнал/шум = 10 [21], составил 0,0001 мг. Полученные метрологические характеристики представлены в табл. 9.

Сравнение результатов измерений углеводного состава

На первом этапе была проведена идентификация углеводного состава анализируемых проб молока и молочных продуктов методом ВЭЖХ/РМД. Типичные хроматограммы для фильтратов, приготовленных из проб молока сухого, молока питьевого ультрапастеризованного и напитка кисломолочного с фруктовым наполнителем после осаждения белков и жиров, представлены соответственно на рис. 6–8. Идентификация пиков проведена путем сравнения полученной хроматограммы с хроматограммами, снятыми для водных растворов моно- и дисахаридов при одинаковых параметрах хроматографирования.

На втором этапе проводили количественный анализ как суммарного содержания углеводов, так и отдельных

Таблица 7. Диапазоны измерений, значения показателей точности методики измерений массовых долей лактозы и галактозы спектрофотометрическим методом

Table 7. Measurement ranges, accuracy values of the procedure for measuring the mass fractions of lactose and galactose by the spectrophotometric method

Объект измерений	Диапазон измерений массовой доли лактозы и галактозы, %	Границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, %
Молоко и молочные продукты, в том числе для детского питания	от 0,1 до 60,0 включ.	±9	9

Таблица 8. Результаты оценки массовой доли основного вещества в исходных высокочистых реактивах моно- и дисахаридов, параметры градуировочной характеристики

Table 8. The assessment results of the mass fraction of the main substance in the initial high-purity reagents of mono- and disaccharides, the parameters of the calibration characteristic

Моно- и дисахарид	Массовая доля основного вещества, %	Уравнение градуировочной характеристики
D-лактоза моногидрат	99,74±0,20	$y = 16362,95 \cdot x$
D(+)-галактоза	99,44±0,20	$y = 16786,26 \cdot x$
D-глюкоза	99,49±0,20	$y = 165429,95 \cdot x$
Сахароза	99,89±0,20	$y = 16975,24 \cdot x$
D(-)-фруктоза	99,96±0,20	$y = 16408,83 \cdot x$
Лактулоза	99,20±0,20	$y = 22377,61 \cdot x$

Таблица 9. Диапазоны измерений, значения показателей точности методики измерений массовых долей моно- и дисахаридов в молоке и молочных продуктах методом ВЭЖХ/РМД

Table 9. Measurement ranges, accuracy values of the procedure for measuring the mass fractions of mono- and disaccharides in milk and dairy products by HPLC/RD

Объект измерений	Диапазон измерений массовой доли моно- и дисахарида, %	Границы относительной погрешности при $P=0,95$, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$, %
Молоко и молочные продукты, в том числе для детского питания	от 0,01 до 0,50 включ.	±8	8
	от 0,50 до 60,0 включ.	±5	5

моно- и дисахаридов. Результаты измерений массовой доли углеводов в пробах молока и молочных продуктов, полученные различными методами, представлены в табл. 10–14.

Как видно из табл. 10–14, результаты измерений как суммарного содержания углеводов, так и отдельных моно- и дисахаридов в пробах молока и молочных

продуктов, полученные различными методами, согласуются между собой с учетом заявленных неопределенностей. Это подтверждает отсутствие смещения результатов измерений методом йодометрического титрования в соответствии с разработанной ПРМИ по сравнению с результатами других методов. При этом погрешность (неопределенность) результата измерений по ПРМИ меньше всех остальных. Следовательно, ПРМИ имеет наивысшую точность и может быть использована для оценки правильности получаемых по другим методикам результатов измерений, а также для калибровки средств измерений и определения характеристик стандартных образцов.

Разработка стандартных образцов

Разработанные методики были использованы для установления аттестованных значений массовой доли углеводов (в т. ч. лактозы) в стандартных образцах состава молочных продуктов:

– ГСО 11399–2019 состава молока сухого (АСМ-3 СО УНИИМ),

– ГСО 11504–2020/ ГСО 11505–2020 состава молочных продуктов (набор МС-1 СО УНИИМ),

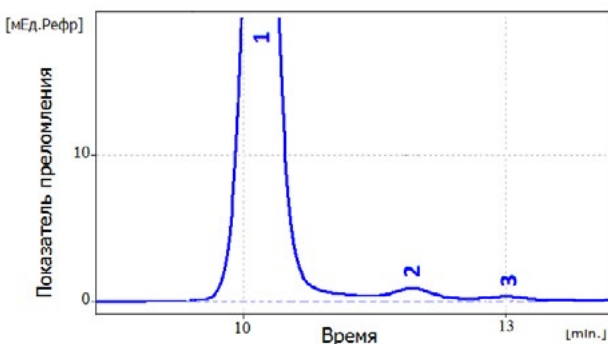


Рис. 6. Хроматограмма ВЭЖХ/РМД фильтрата молока сухого: 1 – лактоза; 2 – глюкоза; 3 – галактоза (скорость потока 0,4 мл/мин.)

Fig. 6. HPLC/RD chromatogram of dry milk: 1 – lactose; 2 – glucose; 3 – galactose (flow rate 0.4 ml/min)

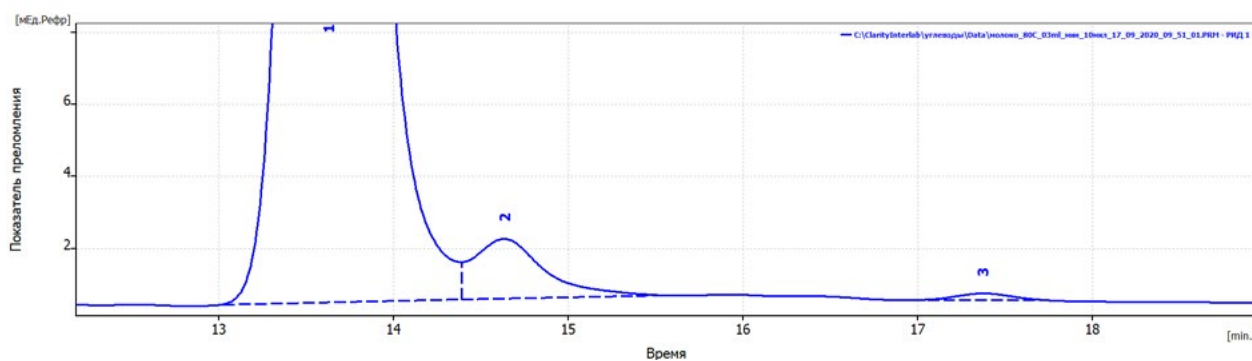


Рис. 7. Хроматограмма ВЭЖХ/РМД фильтрата молока питьевого ультрапастеризованного: 1 – лактоза; 2 – лактулоза; 3 – галактоза (скорость потока 0,3 мл/мин.)

Fig. 7. HPLC/RD chromatogram of ultra-pasteurized drinking milk filtrate: 1 – lactose; 2 – lactulose; 3 – galactose (flow rate 0.3 ml/min)

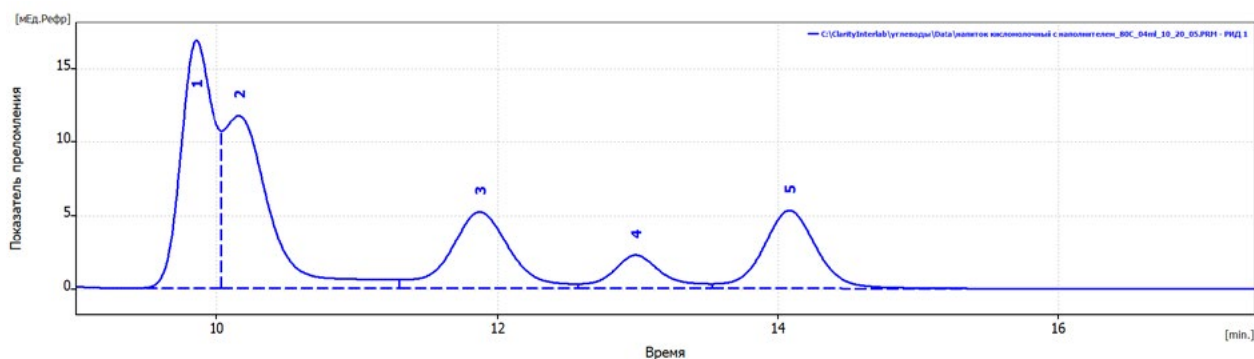


Рис. 8. Хроматограмма ВЭЖХ/РМД фильтрата напитка кисломолочного с фруктовым наполнителем: 1 – сахароза; 2 – лактоза; 3 – глюкоза; 4 – галактоза; 5 – фруктоза (скорость потока 0,4 мл/мин.)

Fig. 8. HPLC/RD chromatogram of filtrate of fermented milk drink with fruit filling: 1 – sucrose; 2 – lactose; 3 – glucose; 4 – galactose; 5 – fructose (flow rate 0.4 ml/min)

Таблица 10. Результаты измерений массовой доли углеводов в пробах молока сухого цельного
Table 10. The results of measuring the mass fraction of carbohydrates in whole milk powder samples

Показатель	Результаты измерений, %	
	йодометрическое титрование	расчетный метод
Массовая доля белка	—	15,70±0,20
Массовая доля жира		28,07±0,25
Массовая доля влаги		3,06±0,15
Массовая доля золы		5,94±0,05
Массовая доля углеводов (общего сахара)	47,26±0,40	47,23±0,40

Таблица 11. Результаты измерений массовой доли углеводов в пробах молока сухого обезжиренного
Table 11. The results of the measuring mass fraction of carbohydrates in skimmed milk powder samples

Показатель	Результаты измерений, %		
	йодометрическое титрование	ферментативный метод	ВЭЖХ/РМД
Массовая доля углеводов (общего сахара), в том числе:	51,50±0,40	48,85±4,37	51,08±2,52
лактозы	—	48,60±4,37	50,46±2,52
глюкозы	—	—	0,47±0,04
галактозы	—	0,25±0,02	0,15±0,02

Таблица 12. Результаты измерений массовой доли углеводов в пробах молока питьевого ультрапастеризованного (образец 1)
Table 12. The results of the measuring mass fraction of carbohydrates in UHT milk (sample 1)

Показатель	Результаты измерений, %		
	йодометрическое титрование	ВЭЖХ/РМД	рефрактометрия
Массовая доля редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы, в том числе:	4,43±0,08	4,32±0,21	4,46±0,30
лактозы	—	4,18±0,21	4,46±0,30
лактоулозы	—	0,12±0,01	—
галактозы	—	0,018±0,001	—

Таблица 13. Результаты измерений массовой доли углеводов в пробах молока питьевого ультрапастеризованного (образец 2)
Table 13. The results of the measuring mass fraction of carbohydrates in UHT milk (sample 2)

Показатель	Результаты измерений, %		
	йодометрическое титрование	ИК-спектроскопия (анализатор MIRA)	ИК-спектроскопия (анализатор MilkoScan)
Массовая доля редуцирующих сахаров в пересчете на моногидрат лактозы, в том числе:	4,60±0,08	4,41±0,25	4,79±0,25
лактозы	—	4,41±0,25	4,79±0,25

а также массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава моно- и дисахаридов:

– ГСО 11820–2021 состава лактозы моногидрата (Лактоза СО УНИИМ),

– ГСО 11839–2021/ ГСО 11843–2021 состава моно- и дисахаридов (набор УГЛЕВОДЫ СО УНИИМ): D(+)-галактозы, D-глюкозы ангидрида, лактозы моногидрата, лактулозы, D(–)-фруктозы;

– ГСО 11884–2022 состава арабинозы (Арабиноза СО УНИИМ),

– ГСО 11885–2022 состава маннозы (Манноза СО УНИИМ),

– ГСО 11886–2022 состава сахарозы (Сахароза СО УНИИМ).

Таблица 14. Результаты измерений массовой доли углеводов в пробах напитка кисломолочного с фруктовым наполнителем

Table 14. The results of the measuring mass fraction of carbohydrates in samples of fermented milk drink with fruit filling

Показатель	Результаты измерений, %	
	Йодометрическое титрование	ВЭЖХ/РМД
Массовая доля углеводов (общего сахара), в том числе:	11,30±0,40	11,63±0,57
лактозы	—	3,53±0,35
глюкозы	—	1,99±0,20
галактозы	—	0,73±0,07
фруктозы	—	1,87±0,19
сахарозы	—	3,51±0,35

Закключение

В ходе настоящей работы проведен критический анализ методов измерений содержания углеводов в пищевых системах, выявлены недостатки и преимущества различных методов. Выполнена разработка ПРМИ для метрологического обеспечения измерений массовой доли углеводов в пищевых системах. Проведены экспериментальные исследования по уточнению и оптимизации параметров измерений высокоселективных методик, основанных на спектрофотометрическом (ферментативном) и хроматографическом методах. Подтверждена применимость разработанной ПРМИ в комплексе с другими методами для проведения всестороннего анализа углеводного состава молока и молочных продуктов. Разработанные методики были использованы для характеристики стандартных образцов состава молочных продуктов (3 типа), моно- и дисахаридов (9 типов).

Благодарности: Исследование выполнено в рамках внутреннего НИОКР: «Углеводы. Разработка методик и стандартных образцов», заказчик УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgments: Acknowledgments: The study was carried out as part of internal R&D: «Carbohydrates. Development of Procedures and Reference Materials», the contracting authority is UNIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

Вклад соавторов: Голынец О. С. – руководство научно-исследовательской работой. Сергеева А. С. – разработка методологии, написание чернового варианта статьи, проверка и редакция текста статьи. Крашенинина М. П. – разработка методик, валидация. Шохина О. С. – проведение исследовательских работ, подготовка визуальных материалов.

Authors' contribution: Golynets O. S. – management of research work. Sergeeva A. S. – development of methodology, writing a draft version of the article, checking and editing the text of the article. Krasheninina M. P. – development of methods, validation. Shokhina O. S. – conducting research work, preparing visual materials.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The authors declare no conflicts of interests.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Скурихин И. М. Все о пище с точки зрения химика: справочное издание. М.: Высшая школа, 1991. 288 с.
2. Бочков А. Ф., Афанасьев В. А., Заиков Г. Е. Углеводы. М.: Наука, 1980. 176 с.
3. Fine J. The iodimetric method of determining lactose in milk // Biochemical Journal. 1932. Vol. 26. № 3. P. 569–572. <https://doi.org/10.1042/bj0260569>
4. A novel enzymatic method for the measurement of lactose in lactose-free products / D. Mangan [et al.] // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2019. Vol. 99. № 2. P. 947–956. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9317>
5. Chavez-Servin J. L., Castellote A. I., Lopez-Sabater M. C. Analysis of mono-and disaccharides in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography with refractive index detection // Journal of Chromatography A. 2004. Vol. 1043. P. 211–215. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.002>

6. Caprita R., Caprita A., Cretescu I. Determination of lactose concentration in milk serum by refractometry and polarimetry // *Animal Science and Biotechnologies*. 2014. Vol. 47. № 1. P. 158–161.
7. Видимкина Ю. И., Казакова О. А., Вершинин В. И. Рефрактометрическое определение суммарного содержания углеводов в пересчете на сахарозу // *Вестник Омского университета*. 2013. № 2. С. 108–111.
8. Посудин Ю. И., Костенко В. И. Определение состава молока на основе инфракрасной спектрофотометрии // *Известия ВУЗов. Пищевая технология*. 1992. № 3–4. С. 64–66.
9. Standardization of milk mid-infrared spectra from a European dairy network / C. Grelet [et al.] // *Journal of Dairy Science*. 2015. Vol. 98. № 4. P. 2150–2160. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8764>
10. Химический состав и энергетическая ценность пищевых продуктов: справочник МакКанса и Уиддоусона: пер. с англ. под общ. ред. док. мед. наук А. К. Батурина. СПб.: Профессия, 2006.
11. Кодекс Алиментариус. Молоко и молочные продукты: пер. с англ. М.: Весь Мир, 2007.
12. Оценка метрологических характеристик стандартного образца состава молока сухого с использованием первичного и вторичного государственных эталонов / М. П. Крашенинина [и др.] // *Измерительная техника*. 2013. № 9. С. 67–71.
13. Reference measurement procedure for the determination of mass fraction of fat content in food / S. V. Medvedevskikh [et al.] // *Accreditation and Quality Assurance*. 2021. Vol. 26. P. 165–175. <https://doi.org/10.1007/s00769-021-01472-w>
14. Создание эталонов сравнения для реализации Государственной поверочной схемы средств измерений содержания воды / М. Ю. Медведевских [и др.] // *Измерительная техника*. 2019. № 6. С. 3–10. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2019-6-3-10>
15. Государственная первичная референтная методика измерений массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье / М. Ю. Медведевских [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 6. С. 70–80. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-70-80>
16. Milton M. J. T. The mole, amount of substance and primary methods // *Metrologia*. 2013. Vol. 50. № 2. P. 158–163. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/2/158>
17. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. 3-е изд.: пер. с англ. УНИИМ. URL: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1_RU.pdf (дата обращения: 01.04.2022).
18. Дерффель К. Статистика в аналитической химии: пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268 с.
19. Стандартные образцы состава молочных продуктов для поверки ИК-анализаторов молока / М. Ю. Медведевских [и др.] // *Пищевая промышленность*. 2021. № 1. С. 16–19. <https://doi.org/10.24411/0235-2486-2021-10003>
20. ENZ 784 UV-method for the determination of lactose and other materials. Lactose/D-Galactose. URL: https://www.aafco.org/Portals/0/SiteContent/Regulatory/Committees/Lab-Methods-and-Services/Methods/11a_r_biopharm%20lactose_d_galactose.pdf (дата обращения: 01.04.2022).
21. Валидация аналитических методик. Неопределенность в аналитических измерениях: руководства для лабораторий / Под ред. Г. Р. Нежиховского, Р. Л. Кадиса: пер. с англ. СПб.: ЦОП Профессия, 2016. 312 с.

REFERENCES

1. Skurikhin I. M. Everything about food from the point of view of a chemist: A reference book. Moscow: Vysshaia shkola; 1991. 288 p. (In Russ.).
2. Bochkov A. F., Afanas'ev V. A., Zaikov G. E. Carbohydrates. Moscow: Nauka; 1980. 176 p. (In Russ.).
3. Fine J. The iodimetric method of determining lactose in milk. *Biochemical Journal*. 1932;26(3):569–572. <https://doi.org/10.1042/bj0260569>
4. Mangan D., McCleary B. V., Culleton H., Cornaggia C., Ivory R., McKie V. A., Delaney E., Kargelis T. A novel enzymatic method for the measurement of lactose in lactose-free products. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2019;99(2):947–956. <https://doi.org/10.1002/jsfa.9317>
5. Chavez-Servin J. L., Castellote A. I., Lopez-Sabater M. C. Analysis of mono- and disaccharides in milk-based formulae by high-performance liquid chromatography with refractive index detection. *Journal of Chromatography A*. 2004;(1043):211–215. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2004.06.002>
6. Caprita R., Caprita A., Cretescu I. Determination of lactose concentration in milk serum by refractometry and polarimetry. *Animal Science and Biotechnologies*. 2014;47(1): –161.
7. Vidimkina J. I., Kazakova O. A., Vershinin V. I. Refractometric Determination of total carbohydrates expressed as sucrose. *Herald of Omsk University*. 2013;(2):108–111. (In Russ.).
8. Posudin Iu. I., Kostenko V. I. Determination of the composition of milk based on infrared spectrophotometry. *Izvestiya Vuzov. Food Technology*. 1992;(3–4):64–66. (In Russ.).
9. Grelet C., Fernández Pierna J. A., Dardenne P., Baeten V., Dehareng F. Standardization of milk mid-infrared spectra from a European dairy network. *Journal of Dairy Science*. 2015;98(4):2150–2160. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8764>
10. Chemical composition and energy value of food products: A reference book of McCans and Widdowson (Russ. ed.: A. K. Baturina). St. Petersburg: Professiia, 2006.
11. Codex Alimentarius. Milk and dairy products. Moscow: Ves Mir, 2007

12. Krasheninina M. P., Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Neudachina L. K. An estimate of the metrological characteristics of a standard sample of the composition of dried whole milk using primary and secondary state standards. *Measurement Techniques*. 2013;56(9):1076–1082. <https://doi.org/10.1007/s11018-013-0333-8>
13. Medvedevskikh S. V., Baranovskaya V. B., Medvedevskikh M. Y., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S. Reference measurement procedure for the determination of mass fraction of fat content in food. *Accreditation and Quality Assurance*. 2021;(26):165–175. <https://doi.org/10.1007/s00769-021-01472-w>
14. Medvedevskikh M. Y., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P., Shokhina O. S. Creating reference standards for the implementation of the state verification scheme for water content measurement. *Measurement Techniques*. 2019;(62):475–483. <https://doi.org/10.1007/s11018-019-01649-3>
15. Medvedevskikh M. Yu., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P., Shokhina O. S. State primary reference procedure for the measurement of ash mass fraction in food, foodstuff and alimentary raw materials. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2019;85(6):70–80. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-70-80> (In Russ.).
16. Milton M. J. T. The mole, amount of substance and primary methods. *Metrologia*. 2013;50(2):158–163. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/2/158>
17. Quantifying uncertainty in analytical measurement, EURACHEM/CITAC. 3rd ed.
18. Derffel K. Statistics in analytical chemistry. Moscow: Mir; 1994. 268 p. (In Russ.).
19. Medvedevskikh M. Yu., Sergeeva A. S., Kasilyunas A. V., Shatskikh E. V., Kolberg N. A. Certified reference materials of dairy products composition for ir milk analyzers verification. *Food Industry*. 2021;(1):16–19. <https://doi.org/10.24411/0235-2486-2021-10003>
20. ENZ 784 UV-method for the determination of lactose and other materials. Lactose/D-Galactose. Available at: https://www.aafco.org/Portals/0/SiteContent/Regulatory/Committees/Lab-Methods-and-Services/Methods/11a_r_biopharm%20lactose_d_galactose.pdf
21. Validation of analytical methods. uncertainty in analytical measurements: Manuals for laboratories (Russ. ed.: G. R. Nezhikhovskogo, R. L. Kadisa). St. Petersburg: TsOP Professia; 2016. 312 p.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ГОСТ Р 51258-99. Молоко и молочные продукты. Метод определения сахарозы и глюкозы = Milk and milk products. Method for determination of sucrose and glucose content : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 12 апреля 1999 г. № 120 : дата введения 2000.01.01 / разработан Московским государственным университетом пищевых производств, внесен Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность». Москва : Стандартинформ, 2009. 10 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ Р 51469-99. Казеины и казеинаты. Фотометрический метод определения массовой доли лактозы = Caseins and caseinates. Photometric method for determination of lactose content : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 22 декабря 1999 г. № 624-ст : дата введения 2001.01.01 / разработан Государственным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом молочной промышленности, внесен Техническим комитетом по стандартизации ТК 186 «Молоко и молочные продукты». Москва : Стандартинформ, 2011. 7 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ Р 54667-2011. Молоко и продукты переработки молока. Методы определения массовой доли сахаров = Milk and Milk Products. Methods for Determination of Sugars Mass Fraction : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. N 824-ст: дата введения 2013.01.01 / разработан Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом молочной промышленности Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии). Москва : Стандартинформ, 2012. 24 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ Р 54760-2011. Продукты молочные составные и продукты детского питания на молочной основе. Определения массовой концентрации моно- и дисахаридов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии = Component milk products and infant milk products. Determination of mono- and disugars mass concentration by high-performance liquid chromatographic method : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : принят и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 декабря 2011 г. № 949-ст : дата введения 2013.01.01 / разработан Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом молочной промышленности Российской академии сельскохозяйственных наук. Москва : Стандартинформ, 2012. 12 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ Р 55063-2012. Сыры и сыры плавленые. Правила приемки, отбор проб и методы контроля = Kinds of cheese and processed cheese. The rules of test acceptance, sampling and control methods : национальный стандарт Российской Федерации: издание официальное : принят и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 ноября 2012 г. № 759-ст / разработан Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом маслоделия и сыроделия Российской академии сельскохозяйственных наук. Москва : Стандартинформ, 2013. 31 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ Р 55361-2012. Жир молочный, масло и паста масляная из коровьего молока. Правила приемки, отбор проб и методы контроля = Milk fat, butter and butter paste made from cow milk. Acceptance rules, sampling and control methods : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : принят и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1730-ст : дата введения 2014.01.01 / разработан Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом маслоделия и сыроделия Российской академии сельскохозяйственных наук Государственным научным учреждением Всероссийским научно-исследовательским институтом маслоделия и сыроделия Россельхозакадемии. Москва : Стандартинформ, 2014. 45 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 5672-68. Хлеб и хлебобулочные изделия. Методы определения массовой доли сахара = Bread and Bakery Products. Methods for Determination of Sugar Content : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР 15.07.68 : переиздание 2006.09.01 : дата введения 1969.07.01. / разработан и внесен Всесоюзным научно-исследовательским институтом хлебопекарной промышленности, Министерством пищевой промышленности. Москва : Стандартинформ, 2006. 11 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 12575-2001. Методы определения редуцирующих веществ = Sugar. Methods of Reducing Substances Determination : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 27 февраля 2002 г. N 78-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 12575-2001 введен в действие в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 2003 г.: переиздание март 2012 : дата введения 2003.01.01 / разработан Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 182 «Сахар и крахмалопаточные продукты»; Украинским научно-исследовательским институтом сахарной промышленности (УкрНИИСП). Москва : Стандартинформ, 2012. 14 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 29248-91. Консервы молочные. Йодометрический метод определения сахаров = Canned milk. Iodometric method for determination of sugar : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 29.12.91 № 2331 : дата введения 1993.07.01 / разработан ТК по стандартизации 186 «Молоко и молочные продукты». Москва : Стандартинформ, 2012. 14 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 30305.2-95. Консервы молочные сгущенные и продукты молочные сухие. Методика выполнения измерений массовой доли сахарозы (поляриметрический метод) = Sweetened condensed preserved and dry milk products. Procedure of measurement of saccharose content : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации, протокол от 12 октября 1995 г. № 8 : дата введения 1997.01.01 / разработан Всероссийским научно-исследовательским институтом молочной промышленности Представлен Межгосударственным Техническим комитетом по стандартизации МТК 186 «Молоко и молочные продукты». Москва : Стандартинформ, 2009. 6 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 30648.7-99. Продукты молочные для детского питания. Методы определения сахарозы = Infant milk products. Methods for determination of sucrose : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации, протокол от 28 мая 1999 г. № 15-99 : дата введения 2000.01.01 / разработан Всероссийским научно-исследовательским институтом молочной промышленности и Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 186 «Молоко и молочные продукты». Минск : ИПК Издательство стандартов, 1999. 12 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 32255-2013. Молоко и молочная продукция. Инструментальный экспресс-метод определения физико-химических показателей идентификации с применением инфракрасного анализатора = Milk and milk products. Instrumental express-method for determination of physic-chemical identification parameters by infrared analyzer : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации, протокол от 14 ноября 2013 г. № 44-2013 : дата введения 2015.07.01 / разработан Секретариатом ТК 470/МТК 532 «Молоко и продукты переработки молока», Российским союзом предприятий молочной отрасли, ООО «Научно-технический комитет «Молочная индустрия» при участии ООО «ФОСС-Электрик». Москва : Стандартинформ, 2014. 29 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 33527-2015. Молочные и молочные составные продукты для детского питания. Определение массовой доли моно- и дисахаридов с использованием капиллярного электрофореза = Milk and dairy component products for baby food. Determination of mono- and disugars mass concentration by method of capillary electrophoresis : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации, протокол от 12 ноября 2015 г. № 824-П : дата введения 2016.07.01 / разработан Государственным бюджетным учреждением Ярославской области «Ярославский государственный институт качества сырья и пищевых продуктов». Москва : Стандартинформ, 2016. 17 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 33957-2016. Сыворотка молочная и напитки на ее основе. Правила приемки, отбор проб и методы контроля = Dairy whey and drinks on its basis. Acceptance rules, sampling and methods of control : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации, протокол от 25 октября 2016 г. № 92-П : дата введения 2017.09.01 / разработан Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт маслоделия и сыроделия». Москва : Стандартинформ, 2016. 17 с. Текст : непосредственный.

ГОСТ 34304-2017. Молоко и молочные продукты. Метод определения лактозы и галактозы = Milk and milk products. Method for determination of lactose and galactose content : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации, протокол от 30 ноября 2017 г. № 52-2017 : дата введения 2019.01.01 / разработан Федеральным государственным бюджетным учреждением науки «Федеральный исследовательский центр питания, биотехнологии и безопасности пищи». Москва : Стандартинформ, 2016. 17 с. Текст : непосредственный

ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений = Accuracy (trueness and precision) of Measurement Methods and results. Part 5. Alternative methods for the determination of the precision of a standard measurement method : государственный стандарт : издание официальное : принят и введен в действие Постановлением Госстандарта России от 23 апреля 2002 г. N 161-ст : введен впервые : дата введения 2002.11.01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» Госстандарта России (ВНИИМС), Всероссийским научно-исследовательским институтом стандартизации (ВНИИСтандарт), Всероссийским научно-исследовательским институтом классификации, терминологии и информации по стандартизации и качеству (ВНИИКИ) Госстандарта России. Москва : ИПК Издательство стандартов, 2002. 58 с. Текст : непосредственный.

ISO 5765-2:2002 Dried milk, dried ice-mixes and processed cheese – Determination of lactose content – Part 2: Enzymatic method utilizing the galactose moiety of the lactose. Available at: <https://www.iso.org/standard/30566.html> (дата обращения: 10.04.2022).

ISO 22662:2007 Milk and milk products – Determination of lactose content by high-performance liquid chromatography (Reference method). Available at: <https://www.iso.org/standard/36384.html> (дата обращения: 10.04.2022).

ISO 13528:2015 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison. Available at: <https://www.iso.org/standard/56125.html> (дата обращения: 10.04.2022).

МИ 3561-2016 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в органических веществах = Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Otsenka neopredelennosti izmerenii massovoi doli osnovnogo komponenta v organicheskikh veshchestvakh. Москва : ФГУП «ВНИИМС», 2016. 17 с.

ГСО 11399-2019 Стандартный образец состава молока сухого (АСМ-3 СО УНИИМ). Текст электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/812271> (дата обращения: 10.04.2022).

ГСО 11504-2020/ ГСО 11505-2020 Стандартные образцы состава молочных продуктов (набор МС-1 СО УНИИМ). Текст электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1211469> (дата обращения: 10.04.2022).

ГСО 11820-2021 Стандартный образец состава лактозы моногидрата (Лактоза СО УНИИМ)/ Текст электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1395358> (дата обращения: 10.04.2022).

ГСО 11839-2021/ ГСО 11843-2021 Стандартные образцы состава моно- и дисахаридов (набор УГЛЕВОДЫ СО УНИИМ). Текст электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1395634> (дата обращения: 10.04.2022).

ГСО 11884-2022 Стандартный образец состава арабинозы (Арабиноза СО УНИИМ). Текст электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1397882> (дата обращения: 10.04.2022).

ГСО 11885-2022 Стандартный образец состава маннозы (Манноза СО УНИИМ). Текст электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1397883> (дата обращения: 10.04.2022).

ГСО 11886-2022 Стандартный образец состава сахарозы (Сахароза СО УНИИМ). Текст электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1397884> (дата обращения: 10.04.2022).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Голынец Ольга Станиславовна – ученый хранитель ГВЭТ 176-1, и. о. заведующего лабораторией метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Россия, 620075, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: golynets_olga@uniim.ru
Researcher ID ABD-7662–2021
<https://orcid.org/0000-0002-6975-7744>

Сергеева Анна Сергеевна – канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

620075, Россия, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: sergeevaas@uniim.ru
Researcher ID: AAE-7942–2021
<https://orcid.org/0000-0001-8347-2633>

Крашенинина Мария Павловна – канд. техн. наук, ученый хранитель ГЭТ 173, ученый хранитель ГВЭТ 208-1, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: krasheninina_m@uniim.ru
Researcher ID B-8302–2019

Шохина Ольга Сергеевна – помощник ученого хранителя ГВЭТ 208–1, научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: shokhinaos@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8008-1669>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Olga S. Golynets – Scientific Custodian of the GVET 176–1, Acting Head of the Laboratory for Metrological Support of Moisture Measurement and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St.,
Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: golynets_olga@uniim.ru
Researcher ID ABD-7662–2021
<https://orcid.org/0000-0002-6975-7744>

Anna S. Sergeeva – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory for Metrological Support of Moisture Measurement and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St.,
Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: sergeevaas@uniim.ru
Researcher ID: AAE-7942–2021
<https://orcid.org/0000-0001-8347-2633>

Maria P. Krasheninina – Cand. Sci. (Eng.), Assistant Scientific Custodian of the GET 173, Scientific Custodian of the GVET 208–1, Senior Researcher, Laboratory for Metrological Support of Moisture Measurement and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: krasheninina_m@uniim.ru
Researcher ID B-8302–2019

Olga S. Shokhina – Assistant Custodian of the GVET 208–1, Researcher of the Laboratory for Metrological Support of Moisture Measurement and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: shokhinaos@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8008-1669>

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 669.223:543.422.3-74:665.58

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-57-71>



Селективная сорбция ионов серебра из водных растворов поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном)

Е. А. Мельник^{a, b} , А. А. Сысолятина^b , А. С. Холмогорова^b , Л. К. Неудачина^b ,
В. А. Осипова^c , А. В. Пестов^c

^aУНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», г. Екатеринбург, Россия, ea-melnik@mail.ru

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

^cИнститут органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Аннотация: Накопление электронного мусора на поверхности земли приводит к загрязнению окружающей среды токсичными ионами металлов, что впоследствии наносит вред всем живым организмам. До сих пор во многих странах применяют гидрометаллургические или ручные методы извлечения ионов серебра из электронных отходов. Данные методы характеризуются неэкологичностью и высокой степенью токсичности, поэтому возникает необходимость внедрения новых экологически безопасных способов выделения ценных компонентов из объектов различного состава.

В настоящей статье предложен безвредный для окружающей среды способ извлечения ионов серебра из многокомпонентных систем с помощью поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана). Поверхность сорбента исследована методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения. По данным элементного анализа, концентрация привитых тиомочевинных групп составляет 1,39 ммоль/г. Установлено, что данный сорбент способен количественно извлекать ионы серебра в диапазоне значений pH от 0 до 6 при концентрации ионов серебра в исходном растворе $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, статическая сорбционная емкость по ионам серебра в условиях эксперимента достигает 1,22 ммоль/г. При проведении сорбции в динамическом режиме рассчитано значение динамической емкости до проскока – 0,046 ммоль/г и значение полной динамической емкости по ионам серебра – 0,132 ммоль/г. Наибольшая степень десорбции (71–78 %) достигается при использовании серноокислых растворов с градиентом концентрации тиомочевины.

Ключевые слова: твердофазная экстракция, селективное извлечение, сорбционная колонка, разделение металлов, концентрирование, функциональные материалы, полисилсесквиоксан, тиомочевина, тиокарбамид, серебро, золь-гель метод, электронные отходы

Используемые сокращения: ТКАППСС – поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксан); АППСС – 3-аминопропилполисилсесквиоксан; НПВО – нарушенного полного внутреннего отражения; ТМ – тиомочевина; СО – стандартные образцы

Ссылка при цитировании: Селективная сорбция ионов серебра из водных растворов поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном) / Е. А. Мельник [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 57–71 <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-57-71>

Статья поступила в редакцию 02.04.2022; одобрена после рецензирования 10.05.2022; принята к публикации 15.06.2022.

MODERN METHODS OF MATTERS AND MATERIALS ANALYSIS

Research Article

Selective Sorption of Silver Ions from Aqueous Solutions Using Poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane)

Ekaterina A. Melnik^{a, b}  , Alexandra A. Sysolyatina^b , Anastasia S. Kholmogorova^b ,
Ludmila K. Neudachina^b , Victoria A. Osipova^c , Alexander V. Pestov^c 

^aUNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (UNIIM–VNIIM), Yekaterinburg, Russia
 ea-melnik@mail.ru

^bUral Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU), Yekaterinburg, Russia

^cI. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IOS UB RAS), Yekaterinburg, Russia

Abstract: The accumulation of electronic waste (e-waste) on the ground leads to environmental pollution with toxic metal ions, which subsequently harms all living organisms. Many countries still use hydrometallurgical or manual methods to extract silver ions from e-waste. These methods are unsustainable and highly toxic; therefore, it becomes necessary to introduce new environmentally compatible methods for separating valuable components from objects of various compositions. This article proposes an environmentally compatible method for the extraction of silver ions from multicomponent systems using poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane). The sorbent surface was studied by Fourier-transform infrared spectroscopy using an attenuated total internal reflection accessory. The concentration of grafted thiourea groups is 1.39 mmol/g according to elemental analysis. It has been determined that this sorbent is capable of quantitatively extracting silver ions in the pH range from 0 to 6 at a concentration of silver ions in the initial solution of $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; the static sorption capacity for silver ions under experimental conditions reaches 1.22 mmol/g. When sorption is carried out in dynamic mode, the value of the dynamic capacity before breakthrough is 0.046 mmol/g, and the value of the total dynamic capacity for silver ions is 0.132 mmol/g. The highest desorption (71–78 %) is achieved using sulfuric acid solutions with a thiourea concentration gradient.

Keywords: solid-phase extraction, selective extraction, sorption column, metal separation, concentration, functional materials, polysilsesquioxane, thiourea, thiocarbamide, silver, sol-gel method, electronic waste

Abbreviations used in the article: TCAPPSS – poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane); APPSS – 3-amino propylpolysilsesquioxane; ATR – frustrated total internal reflection; TM – thiourea; CRM – certified reference materials

For citation: Melnik E. A., Sysolyatina A. A., Kholmogorova A. S., Neudachina L. K., Osipova V. A., Pestov, A. V. Selective Sorption of Silver Ions from Aqueous Solutions Using поли(Н-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном). *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):57–71. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-57-71> (In Russ.).

The article was submitted 02.04.2022; approved after reviewing 10.05.2022; accepted for publication 15.06.2022.

Введение

В настоящее время актуален вопрос о сокращении добычи благородных металлов из руд и развитие направления извлечения металлов из вторичного сырья, например, электронных отходов [1]. В некоторых странах переработка электронных отходов реализуется ручным

способом, который подвергает большой опасности работников предприятия. Антропогенные факторы, такие как свалки электронного оборудования, эксплуатация транспортных средств, приводят к накоплению благородных металлов в объектах экосистемы [2–4], что также негативно сказывается на здоровье человека [5–7].

Для минимизации экологических рисков разрабатываются новые методики сорбционного извлечения аналитов с использованием комплексообразующих сорбентов. Отличительными чертами данного метода по сравнению с выщелачиванием и жидкостной экстракцией является замена токсичных растворителей экологически безопасными и низкий расход реагентов. Немаловажным является возможность получения сорбционных материалов с заданной структурой привитых групп, степенью функционализации и пористости. Круг сорбентов, применяемых для извлечения ионов серебра, отличается присутствием в составе функциональных групп донорных атомов серы, что обусловлено высоким сродством к исследуемому аналиту.

Тиомочевина образует устойчивые комплексные соединения с ионами серебра ($\log \beta_4 = 13,57$) [8], поэтому она активно используется научными группами в качестве модификатора при синтезе сорбционных материалов. Получены сорбенты на основе полистирола [9, 10], хитозана [11–13] и промышленно выпускаемых смол типа Amberlite, Purolite и др. [14, 15]. В работе [16] предложен метод синтеза сорбента на основе опилок *сосны обыкновенной*. Проведенные авторами сорбционные исследования подтверждают, что тиокарбамоилированные сорбенты применимы для извлечения и концентрирования ионов серебра из растворов сложного состава.

Природа матрицы является основополагающим фактором при определении области применения сорбента. В ряде случаев наличие органической матрицы способствует восстановлению ионов благородных металлов до металлического состояния путем сжигания сорбента в печи после стадии сорбции [16–18]. Однако такие материалы характеризуются нестабильностью химической связи между матрицей и функциональной группой; в растворах с $\text{pH} < 1$ может происходить разрушение структуры сорбента [9, 12].

В настоящей работе исследованы свойства сорбента на полисилсесквиоксановой матрице. Помимо сорбционного концентрирования [19], данная группа материалов зарекомендовала себя в катализе [20] и фармации [21] благодаря своим исключительным свойствам, таким как термическая, химическая и механическая стабильность, нетоксичность и высокая степень функционализации органическими фрагментами [22–24].

С учетом того факта, что применяемые во многих странах гидрометаллургические или ручные методы извлечения ионов серебра из электронных отходов пагубно воздействуют на окружающую среду и имеют высокую степень токсичности, авторами была поставлена цель – определение условий количественной сорбции

ионов серебра из многокомпонентных водных растворов поли(*N*-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксаном) (ТКАППСС).

Материалы и методы

Реактивы

AgNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4SCN , тиомочевина, толуол, хлороформ квалификации «х. ч.»; HNO_3 , H_2SO_4 , CH_3COOH , NH_3 квалификации «ос. ч.»; 3-аминопропилтриэтоксисилан фирмы AlfaAesar (98 %, США), тетраэтоксисилан фирмы AlfaAesar (98 %, США), этанол «Константа-Фарм М» (95 %, Россия).

Оборудование

ИК-спектры исследуемого сорбента получали на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet 6700» (Thermo Scientific, США) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом в диапазоне $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$. Кислотность растворов контролировали на иономере И-160МИ, оснащенном стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Для взятия точных навесок реагентов использовали аналитические весы Acculab ALC (Sartorius, Германия). Определение концентрации ионов металлов в растворах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии осуществляли на спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США). Микрофотографии сорбента получены на сканирующем электронном микроскопе SEM (ZEISS, Германия).

Синтез поли(*N*-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана)

К смеси 24,96 г тетраэтоксисилана и 13,26 г 3-аминопропилтриэтоксисилана при перемешивании добавляли $5,94\text{ см}^3$ дистиллированной воды ($T = 0\text{ }^\circ\text{C}$). Образованный гель измельчали, промывали этанолом 8 раз порциями по 25 см^3 . Полученный 3-аминопропилполисилсесквиоксан (АППСС) сушили при $70\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. К $5,01\text{ г}$ ($0,0173\text{ моль}$) АППСС добавляли $2,63\text{ г}$ ($0,0346\text{ моль}$) тиоцианата аммония и тщательно перетирали получившуюся смесь, после чего выдерживали 2 часа при температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$. Продукт охлаждали, измельчали, промывали водой 5 раз порциями по 100 см^3 и 1 раз порцией этанола 50 см^3 , далее сушили при $25\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Подготовка сорбента к сорбции

Для протонирования функциональных групп ТКАППСС навеску сорбента вымачивали в 0,01 моль/дм³ азотной кислоте в течение 30–60 минут. Далее смесь фильтровали, используя фильтр «синяя лента», до тех пор, пока реакция среды промывных вод по универсальной индикаторной бумаге не стала нейтральной. Сорбент оставляли сушиться на фильтре при комнатной температуре до постоянной массы. Сорбент считался высушенным, когда значения двух последовательных взвешиваний с интервалом в 2 часа отличались не более чем на 0,01 %. Высушенный сорбент просеивали через калиброванные сита, получая три фракции с разным диаметром зерна (d): $0,125 > d > 0,100$ мм; $0,100 > d > 0,071$ мм; $d < 0,071$ мм.

Приготовление модельного раствора

Состав модельного раствора, используемый в процессе сорбции, представлен в табл. 1.

Исследование влияния кислотности среды на сорбцию ионов металлов в статическом режиме

На аналитических весах в сухие конические колбы помещали навески сорбента ($d < 0,071$ мм) массой 0,0100 г. Далее приливали 50,0 см³ модельного раствора и оставляли системы при постоянном перемешивании на 24 часа. Далее смесь фильтровали через фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в заранее подготовленную чистую химическую посуду.

Проведение сорбции в динамическом режиме

Модельный раствор пропускали через концентрационный патрон ДИАПАК (диаметр 0,5 см, высота 2,0 см), заполненный 0,1000 г сорбента ($0,125 > d > 0,100$ мм, высота сорбционного слоя 5 мм) со скоростью 2 см³/мин. Фильтрат собирали порциями по 15 см³ в заранее подготовленную чистую химическую посуду.

Определение концентрации ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Концентрацию ионов металлов в растворах до и после сорбции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) методом градуировочного графика. Установление и контроль стабильности градуировочных характеристик проводили с использованием стандартных образцов (СО) утвержденных типов, представленных в табл. 2.

Условия спектрального анализа: расход ацетилен – 1,2 дм³/мин; параллельных измерений – 3; время каждого измерения – 4,0 с; ток лампы – 50 %; без фоновой компенсации. Для определения содержания ионов металлов в растворе использовали длины волн: для серебра – 328,1 нм, меди – 324,8 нм, никеля – 232,0 нм, кобальта – 240,7 нм, кадмия – 228,8 нм, цинка – 213,9 нм, кальция – 422,7 нм, магния – 285,2 нм, свинца – 217,0 нм, марганца – 279,5 нм, железа – 248,3 нм. Ширину поглощающего слоя выбирали в зависимости от необходимого интервала концентраций.

Таблица 1. Состав модельного раствора
Table 1. The composition of the model solution

Реактивы для регулирования уровня pH	pH раствора	Ионы металлов*
HNO ₃	0	Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺
	1	
	2	
Аммиачно-ацетатный буферный раствор	3	
	4	
	5	
	6	Ag ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Cu ²⁺
	7	
	8	

*концентрация каждого иона металла в растворе составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Таблица 2. Стандартные образцы утвержденных типов
Table 2. Certified reference materials

Номер ГСО	Наименование СО	Производитель
ГСО 8204–2002	СО состава раствора ионов серебра	ООО «УЗХП»
ГСО 7681–99	СО состава водного раствора ионов магния	ООО «ЭКРОСХИМ»
ГСО 7268–96	СО состава раствора ионов кобальта	ООО «УЗХП»
ГСО 7835–2000	СО состава водного раствора ионов железа (III) (НК-ЭК)	ООО «ЭКРОСХИМ»
ГСО 7255–96	СО состава раствора ионов меди (II)	ООО «УЗХП»
ГСО 7265–96	СО состава раствора ионов никеля	ООО «УЗХП»
ГСО 7875–2000	СО состава раствора ионов марганца (II) (НК-ЭК)	ООО «ЭКРОСХИМ»
ГСО 8065–94	СО состава водных растворов ионов кальция (комплект № 19К)	ООО «ЦСОВВ»
ГСО 7256–96	СО состава раствора ионов цинка	ООО «УЗХП»
ГСО 7874–2000	СО состава раствора ионов кадмия (НК-ЭК)	ООО «ЭКРОСХИМ»
ГСО 7877–2000	СО состава раствора ионов свинца (НК-ЭК)	ООО «ЭКРОСХИМ»

Результаты и обсуждение

Результаты

Методом ИК-Фурье-спектроскопии с применением приставки НПВО подтверждена структура сорбента и характер связей атомов (см. рис. 1).

Соотношение аминопропильных групп к привитым тиокарбамидным рассчитано из данных элементного анализа. Найдено: С – 11,36 %; Н – 3,91 %; N – 5,26 %; S – 4,46 %, сухой остаток – 65,89 %. Вычислено: $(\text{SiO}_{1.5})_{7.9}(\text{CO})_{0.7}(\text{H}_2\text{O})_{1.3}(\text{OH})_{6.3}((\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_{0.7}((\text{CH}_2)_3\text{NH})$

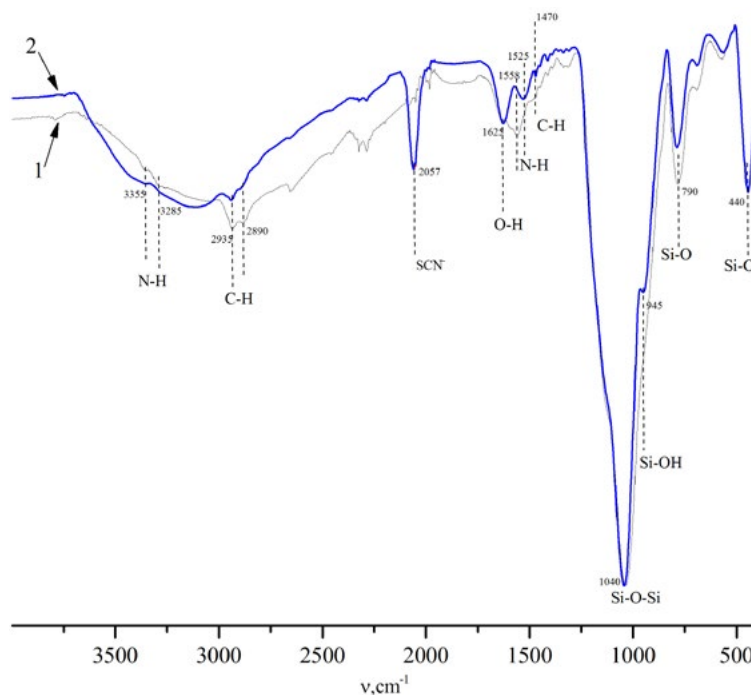


Рис. 1. ИК-спектр 3-аминопропилполисилсесквиоксана до (1) и после (2) модифицирования тиоцианатом аммония

Fig. 1. IR spectrum of 3-aminopropylpolysilsesquioxane before (1) and after (2) modification with ammonium thiocyanate

(CSNH₂)), C – 11,35%; H – 3,30%; N – 5,26%; S – 4,46%; Si – 30,84%. Согласно результатам исследований методами ИК-спектроскопии и элементного анализа, подтверждена структура полученного силсесквиоксана (см. рис. 2).

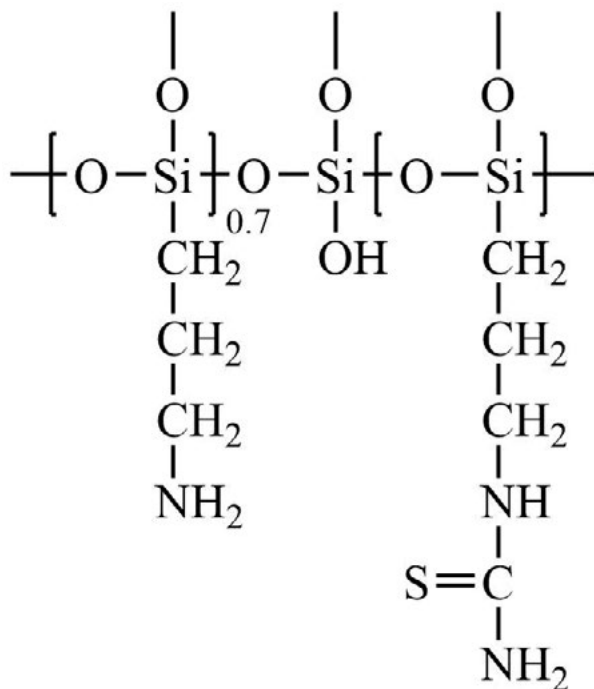


Рис. 2. Структурная формула поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана)

Fig. 2. Structural formula of poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane)

Обсуждения

Синтез сорбента осуществляли в две стадии. На первой стадии по золь-гель технологии осуществляли формирование полисилсесквиоксановой матрицы с аминопропильными группировками (АППСС). На второй стадии проводили модифицирование АППСС путем твердофазного взаимодействия с модифицирующим агентом.

Оценку эффективности модифицирования осуществляли по изменению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах АППСС до и после модифицирования. В области 440–1300 см⁻¹ наблюдается ряд полос характеризующий сформированную структуру сорбента (см. рис. 1) [25–28]: Полоса поглощения при 945 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи Si–OH, при 790 см⁻¹ – симметричным валентным колебаниям связи Si–O, при 440 см⁻¹ – деформационным колебаниям Si–O, широкая полоса поглощения при 1000–1100 см⁻¹ – валентным колебаниям Si–O–Si. Совпадение спектров

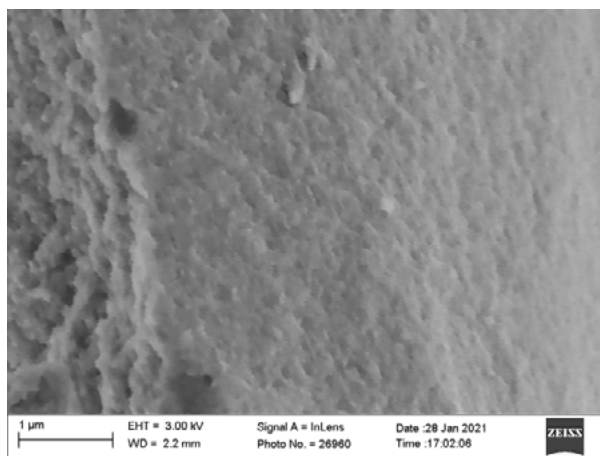
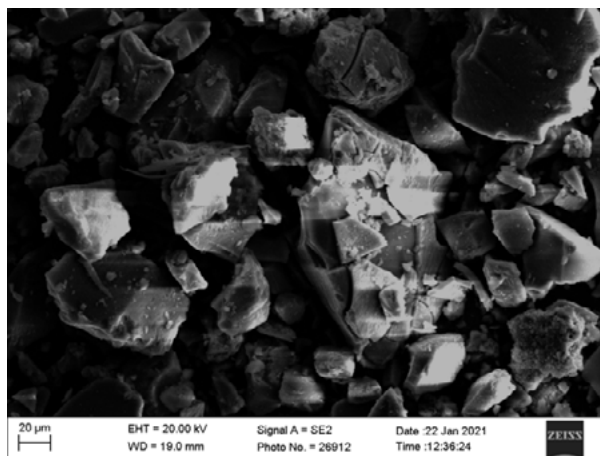
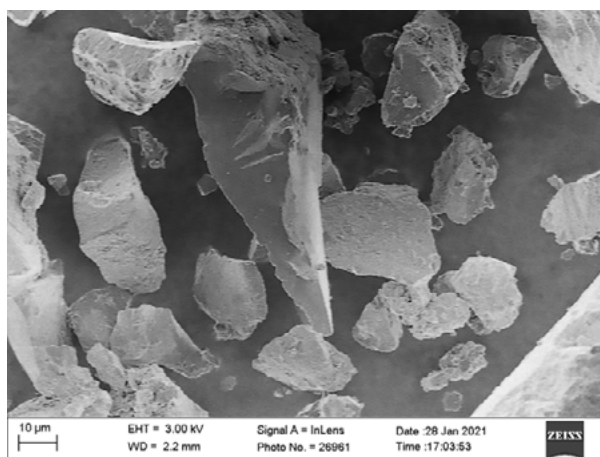


Рис. 3. Микрофотографии поли(N-тиокарбамоил-3-аминопропилсилсесквиоксана)

Fig. 3. The micrographs of poly(N-thiocarbamoyl-3-aminopropylsilsesquioxane)

АППСС до и после модифицирования в данной области характеризует выбранную матрицу как термически устойчивую в пределе 150 °C.

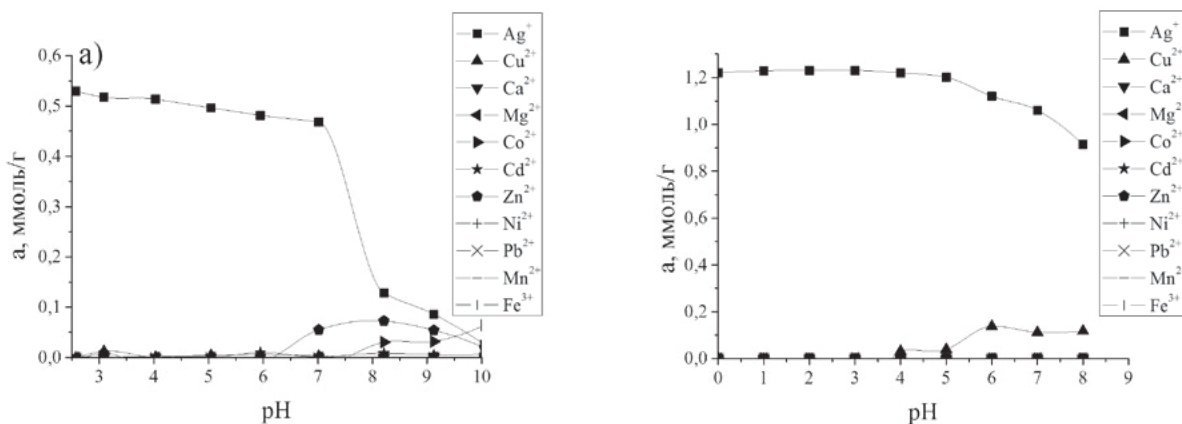


Рис. 4. Влияние значения pH раствора на сорбцию ионов металлов; $g_{\text{сорбента}} = 0,1000$ г; $d < 0,071$ мм;
а) $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; б) $C_{\text{Ag}^+} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Fig. 4. The solution pH value influence over the sorption; $g_{\text{сорбент}} = 0,1000$ g; $d < 0,071$ mm;
а) $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; б) $C_{\text{Ag}^+} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $C_{\text{Cu}^{2+}} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³

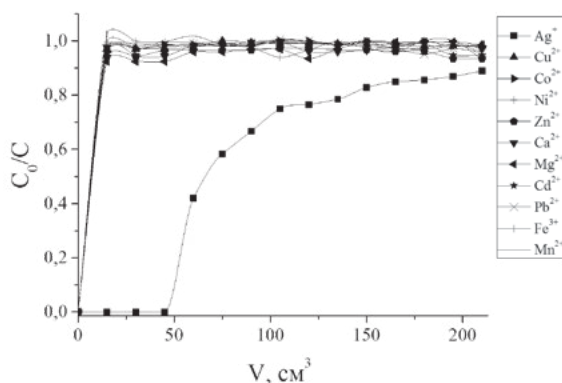


Рис. 5. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов в условиях конкурентной сорбции. Азотная кислота, pH 1,0; $g_{\text{сорбента}} = 0,1000$ г; $0,125 > d > 0,100$ мм;
 $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³

Fig. 5. Dynamic output curves for sorption of metal ions under the conditions of competitive sorption.

Nitric acid, pH 1,0; $g_{\text{сорбент}} = 0,1000$ g;
 $0,125 > d > 0,100$ mm; $C_{\text{Me}}^{z+} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³

Полоса поглощения при 1625 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям связанной на поверхности воды. Поглощение при 2935 см^{-1} , 2890 см^{-1} и 1470 см^{-1} соответствуют симметричным, ассиметричным валентным колебаниям и ассиметричным деформационным колебаниям связей C–H и подтверждают формирование пропиленовых группировок на матрице [28, 30, 31].

Изменение интенсивности полос при 3355 см^{-1} , 3285 см^{-1} и 1558 см^{-1} , 1525 см^{-1} соответствующих валентным и деформационным колебаниям N–H в спектрах до и после модифицирования АППСС, а также возникновение полосы при 2055 см^{-1} соответствующей

SCN- в спектре конечного сорбента подтверждают процесс модифицирования аминогруппы АППСС тиоцианатом аммония. Характеристическая полоса поглощения связи C=S перекрывается с широкой полосой поглощения полисилсеквиоксановой матрицы в интервале $1050\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ [29], что не представляет возможности ее отдельной идентификации (см. рис. 1).

Массовую долю элементов C, H и N определяли с помощью элементного анализатора «CHN» модель PE2400, серия II (Perkin Elmer Instruments, США) по методике измерений массовой доли углерода, водорода и азота в органических соединениях методом газовой хроматографии на автоматическом анализаторе «CHN» модель PE2400, серия II (Perkin Elmer Instruments, США). Массовую долю серы определяли согласно методике определения массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования, массовую долю кремния рассчитывали из сухого остатка, определенного гравиметрическим методом согласно методике «Определение массовой доли углерода и водорода в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии».

Из результатов элементного анализа сорбента рассчитана концентрация привитых тиокарбамидных групп – $1,39$ ммоль/г, что соответствует степени модифицирования аминогрупп на 65%. Как следует из полученных данных не все аминогруппы подвергаются модифицированию, что обусловлено недоступностью части аминогрупп для взаимодействия с тиоцианатом аммония в твердофазной реакции из-за их локализации во внутреннем объеме АППСС.

Снятые с помощью сканирующего электронного микроскопа микрофотографии поверхности сорбента

позволили сделать вывод, что частицы ТКАППСС состоят из агломератов с субмикронным размером и имеют неправильную форму с четко выраженными ребрами; размеры частиц соизмеримы с размером внутриагломератных пор (см. рис. 3).

Установлено, что ТКАППСС обладает высокой селективностью по отношению к ионам серебра при сорбции из растворов в присутствии ионов s-, p-, d-металлов при значениях pH от 0 до 6 (см. рис. 4). Кроме того, в указанном интервале показателя кислотности среды происходит количественное извлечение ионов серебра. Проведение сорбции в слабощелочных растворах приводит к незначительному извлечению ионов меди, кобальта и цинка.

Для определения значения pH, соответствующего наибольшей степени сорбции ионов серебра, увеличили концентрацию аналита в модельном растворе в 4 раза ($C_{Ag^+} = 4 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). Горизонтальный участок сорбционной кривой, наблюдаемый на рис. 4а при pH от 0 до 6, воспроизводится и на рис. 4б. Значение сорбционной емкости ТКАППСС по ионам серебра в указанном диапазоне pH составило $(1,22 \pm 0,10)$ ммоль/г.

В табл. 3 приведены значения сорбционных емкостей для различных тиокарбамоилированных сорбентов.

Представленные на рис. 4 результаты доказывают проявление высокого сродства ионов серебра к поверхности ТКАППСС. Например, аминированные полисилоксаны [35] не способны избирательно извлекать ионы серебра из растворов сложного состава. Закрепление на поверхности сорбента тиокарбамидных групп позволяет получить комплексобразующие материалы, способные извлекать ионы серебра за счет связывания их атомами азота и серы функциональных групп, что приводит к резкому повышению сорбционных параметров.

При использовании тиокарбамоилированных полистирольных наночастиц [9] для извлечения ионов серебра из водопроводной воды, содержащей ионы щелочных и щелочноземельных ионов металлов, установлено, что концентрация сопутствующих ионов металлов оказывает существенное влияние на сорбционные характеристики сорбента. Наибольшее влияние на селективность сорбции ионов серебра оказывают ионы меди [9].

В работах [9,12] степень извлечения ионов серебра на тиокарбамоилированных полистирольных

Таблица 3. Сорбционные емкости тиокарбамоилированных сорбентов
Table 3. Sorption capacity of thiocarbamoylated sorbents

Сорбент (матрица / модификатор)	Сорбционная емкость, ммоль/г	Условия сорбции	Фоновый электролит	pH максимального извлечения ионов серебра	Источник
Полистирол / тиомочевина	1,76	pH 6 статическая сорбция	HNO ₃	6	[9]
Поливиниловый спирт / тиомочевина	0,62	pH 5 статическая сорбция	HNO ₃	5	[33]
Хитозановая смола / тиомочевина	3,77	300 об/мин, 12 ч, 25 °С, pH 4 статическая сорбция	HNO ₃	4	[12]
Полистирольная смола / тиомочевина	1,25	pH 1, 30 °С статическая сорбция	HNO ₃	1,0–1,5	[10]
Магнитные гранулы летучей зола / полидопаминовое покрытие, тиомочевина	0,88	pH 5, 30 °С статическая сорбция	Нет данных	5	[34]
ТКАППСС	1,22	25 °С, pH 1 статическая сорбция	HNO ₃	0–6	Настоящая работа
	0,132	25 °С, pH 1 динамическая сорбция			

наночастицах и хитозане при $\text{pH} < 4$ незначительная, что указывает на протекание конкурирующего процесса – протонирования поверхностных функциональных групп в растворах с высокой кислотностью. Высокая степень извлечения ионов металла на ТКАППСС в сильноокислой среде свидетельствует о том, что протонирование функциональных групп не оказывает существенное влияние на комплексообразование. Горизонтальный участок на зависимости $\alpha = f(\text{pH})$ наблюдается и для тиокарбамоилированного хитозана [13] при pH от 4 до 6, но он заметно более узкий, чем для ТКАППСС.

Сорбцию ионов металлов в динамическом режиме проводили при разных скоростях пропускания сорбционных растворов: $2 \text{ см}^3/\text{мин}$, $4 \text{ см}^3/\text{мин}$, $6 \text{ см}^3/\text{мин}$. Степень извлечения ионов серебра при скоростях $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ и $4 \text{ см}^3/\text{мин}$ одинакова, проскок ионов металла наблюдается после пропускания 50 см^3 сорбционного раствора (см. рис. 5). Определено значение динамической сорбционной емкости сорбента до проскока по ионам серебра – $(0,046 \pm 0,006) \text{ ммоль/г}$ и значение полной динамической емкости – $(0,132 \pm 0,022) \text{ ммоль/г}$.

Значения статической и динамической сорбционной емкости существенно отличаются, это закономерно и обусловлено несколькими причинами. Во-первых, в динамическом режиме сорбционного эксперимента использовали сорбент с большим диаметром частиц по сравнению со статическими условиями для того, чтобы избежать возможного засорения пор фильтра, находящегося в патроне. При увеличении размера зерна сорбента происходит уменьшение удельной поверхности материала; как следствие, уменьшается количество функционально-аналитических групп на поверхности матрицы и снижается степень извлечения аналита. Во-вторых, низкая степень извлечения ионов серебра может быть обусловлена низкой скоростью комплексообразования с поверхностными группами сорбента. В отличие от динамического варианта сорбции, который характеризуется низкими временными затратами (2–3 часа), статический режим предполагает выдерживание сорбента в растворе достаточно длительное время (24 часа). Увеличение времени контакта фаз приводит к наиболее полному извлечению ионов металла.

При скорости пропускания $6 \text{ см}^3/\text{мин}$ в значительной мере уменьшается сорбция аналита, проскок ионов серебра наблюдается уже во второй порции фильтрата. На основании экспериментальных данных определены условия количественного извлечения ионов серебра на ТКАППСС: скорость пропускания сорбционного раствора – $2\text{--}4 \text{ см}^3/\text{мин}$; масса сорбента – $0,1000 \text{ г}$;

концентрация серебра (I) – $1 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$, концентрация других ионов металлов – $2 \div 8 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$.

Большое практическое значение имеют регенерационные свойства сорбента. Для их оценки проводили десорбцию сорбированных ионов серебра с использованием элюентов различного состава (табл. 4), скорость пропускания растворов через патрон с сорбентом – $1 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Наибольшая степень элюирования (71–78 %) достигается при использовании сернокислых растворов с градиентом концентрации тиомочевины (см. табл. 4). Повышение (до 75°C) и понижение (до 15°C) температуры элюента отрицательно сказывается на степени десорбции иона металла. Использование растворов тиомочевины, соляной кислоты, азотной кислоты, тиосульфата натрия обеспечивает элюирование свыше 95 % сорбированных ионов серебра в [19, 21, 22], однако, в данных работах сорбция ионов серебра из кислых растворов близка к нулю, что не происходит в случае ТКАППСС.

При осуществлении повторных циклов сорбции-десорбции происходит ухудшение сорбционных свойств сорбента, что может быть связано с уменьшением свободных тиомочевинных групп, вследствие незначительной десорбции ионов серебра. Другая причина – разрушение тиомочевинных фрагментов или разрыв связи между матрицей и функциональной группой при использовании агрессивных сред (азотная, серная кислота), что доказано в работе [9].

Пропускание раствора тиоцианата аммония после стадии десорбции приводит к восстановлению сорбционных свойств ТКАППСС, возможно, за счет образования на поверхности новых тиомочевинных фрагментов вследствие реакции между аминопропильными группами и тиоцианатом аммония.

Заключение

По результатам проведенных исследований установлено, что синтезированный по золь-гель технологии ТКАППСС – это высокоселективный сорбент, пригодный для количественного извлечения серебра (I) в условиях конкурентной сорбции в широком диапазоне pH . Использование сернокислых растворов тиомочевины различных концентраций, последовательно пропущенных через патрон с сорбентом, позволяет десорбировать свыше 70 % сорбированных ионов серебра с поверхности сорбента. Полученные результаты позволяют говорить о возможности применения синтезированного сорбента для извлечения ионов серебра из многокомпонентных систем без нанесения существенного вреда экосистеме.

Таблица 4. Результаты исследования десорбции ионов серебра с поверхности сорбента
Table 4. The results of studying silver ions desorption from the sorbent surface

Объем элюента	Состав элюента	R, %	Σ R, %
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ (75 °C)	32,7	74,4
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 % ТМ (75 °C)	35,0	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 % ТМ (75 °C)	4,6	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 % ТМ (75 °C)	2,1	
20 см ³	1 моль/дм ³ HNO ₃ (25 °C)	0,2	72,2
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ (25 °C)	0,5	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (25 °C)	67,2	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (75 °C)	2,7	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 ТМ (75 °C)	1,6	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (40 °C)	74,3	78,1
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (40 °C)	2,5	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 ТМ (40 °C)	1,3	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ (25 °C)	0,1	78,0
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (25 °C)	68,7	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (25 °C)	1,5	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 ТМ (25 °C)	7,7	
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 0,5 ТМ (15 °C)	27,3	43,2
10 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 1,0 ТМ (15 °C)	12,5	
20 см ³	1 моль/дм ³ H ₂ SO ₄ и 5,0 ТМ (15 °C)	3,4	

Примечание: ТМ – тиомочевина; R – степень десорбции

Благодарности: Выражаем благодарность за финансирование исследований Министерству науки и высшего образования Российской Федерации (проект Уральского федерального университета им. первого Президента России Б. Н. Ельцина в рамках программы «Приоритет-2030»).

Получение и аттестация сорбента осуществлялась в рамках государственного задания Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН (AAAA-A19-119012490006-1).

Acknowledgments: The research funding from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Ural Federal University project within the Priority-2030 Program) is gratefully acknowledged.

Producing and certification of the sorbent was carried out as a part of the state assignment of the I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (AAAA-A19-119012490006-1).

Вклад соавторов: Мельник Е. А. – проведение исследования, в частности, проведение экспериментов, сбор данных, написание чернового варианта статьи, подготовка, создание опубликованной работы, внесение замечаний и исправлений, включая этапы до или после публикации работы. Сысолятина А. А. – подготовка, создание опубликованной работы, в частности, визуальных материалов, проведение исследовательских работ. Холмогорова А. С. – разработка методологии исследования, проверка и редакция текста

статьи, контроль планирования и выполнения исследовательской деятельности, в том числе наставничество. Неудачина Л. К.— определение замысла исследования; формулировка общих исследовательских целей и задач, контроль планирования и выполнения исследовательской деятельности, в том числе наставничество. Осипова В. А. и Пестов А. В.— синтез и аттестация исследуемого сорбента.

Contribution of the authors: Melnik E. A.— research work, experimentation, data collection, writing the draft article, preparation and creation of the published work, making comments or corrections, including stages before or after publication of the work. Sysolyatina A. A.— preparation and creation of the published work (visual materials),

research work. Kholmogorova A. S.— development of research methodology, text revision and editing, control and responsibility for the planning and implementation of research activities, including mentoring. Neudachina L. K.— development of the research concept, general research purposes and objectives formulation, control and responsibility for the planning and implementation of research activities, including mentoring. Osipova V. A. and Pestov A. V.— synthesis and certification of the sorbent studied.

Конфликт интересов: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest: The authors declare no conflicts of interests.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Metals in e-waste: Occurrence, fate, impacts and remediation technologies / S. C. Chakraborty [et al.] // *Process Safety and Environmental Protection*. 2022. Vol. 162. P. 230–252. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.011>
2. Characterization, recovery opportunities, and valuation of metals in municipal sludges from U. S. Wastewater treatment plants nationwide / P. Westerhoff [et al.] // *Environmental Science & Technology*. 2015, Vol. 49, no. 16. P. 9479–9488. <https://doi.org/10.1021/es505329q>
3. Dutta D., Goel S., Kumar S. Health risk assessment for exposure to heavy metals in soils in and around E-waste dumping site // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10, no. 2. P. 107269. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107269>
4. Has the question of e-waste opened a Pandora's box? An overview of unpredictable issues and challenges / B. Bakhiyi [et al.] // *Environment International*. 2018. Vol. 110. P. 173–192. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.021>
5. Das S., Chellam S. Estimating light-duty vehicles' contributions to ambient PM_{2.5} and PM₁₀ at a near-highway urban elementary school via elemental characterization emphasizing rhodium, palladium, and platinum // *Science of The Total Environment*. 2020. Vol. 747. P. 141268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141268>
6. Assessment of heavy metal contamination and health risk from indoor dust and air of informal E-waste recycling shops in Dhaka, Bangladesh / M. Mowla [et al.] // *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2021. Vol. 4. P. 100025. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100025>
7. The traffic signature on the vertical PM profile: Environmental and health risks within an urban roadside environment / St. Pateraki [et al.] // *Science of the Total Environment*. 2019. Vol. 646. P. 448–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.289>
8. Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants: Other organic ligands. Vol. 3. New-York: Ed. Plenum, 1989. P. 313–314.
9. Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase / J. I. Yun [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2018. Vol. 344. P. 398–407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>
10. Sorption behavior of thiourea-grafted polymeric resin toward silver ion, reduction to silver nanoparticles, and their antibacterial properties / P. Kumar [et al.] // *Industrial Engineering Chemistry*. 2013. Vol. 52, no. 19. P. 6438–6445. <https://doi.org/10.1021/ie3035866>
11. Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea / Guo X. [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2020. Vol. 194. P. 105330. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105330>
12. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin / L. Wang [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 180, no. 1–3. P. 577–582. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.072>
13. Zhang M., Zhang Y., Helleur R. Selective adsorption of Ag⁺ by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea-glutaraldehyde // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 264. P. 56–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.062>
14. Kinetics and thermodynamics modeling of Nd(III) removal from aqueous solution using modified Amberlite XAD7 / P. Negrea [et al.] // *Journal of Rare Earths*. 2020. Vol. 38, no. 3. P. 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.023>
15. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review / J. Lee [et al.] // *Separation and Purification Technology*. 2020. Vol. 246. P. 116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>
16. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups / V. N. Losev [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 176. P. 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>
17. Recovery and reduction of Au(III) from mixed metal solution by thiourearesorcinol-formaldehyde microspheres / X. Chen [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Vol. 397. P. 122812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122812>
18. Gold recovery from precious metals in acidic media by using human hair waste as a new pretreatment-free green material / D. Yu [et al.] // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021. Vol. 9. P. 104724. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104724>

19. Pal N., Sim S., Cho E.-B. Multifunctional periodic mesoporous benzene-silicas for evaluation of CO₂ adsorption at standard temperature and pressure // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 293. P. 109816. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109816>
20. Amine-containing (nano-) Periodic Mesoporous Organosilica and its application in catalysis, sorption and luminescence / A. M. Kaczmarek [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020. Vol. 291. P. 109687. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109687>
21. Merging metal organic framework with hollow organosilica nanoparticles as a versatile nanoplatform for cancer theranostics / L. Chen [et al.] // *Acta Biomaterialia*. 2019. Vol. 86. P. 406–415. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.005>
22. Surface-coating engineering for flame retardant flexible polyurethane foams: A critical review / H. Yang [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. 2019. Vol. 176. P. 107185. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107185>
23. Controllable preparation of thio-functionalized composite polysilsesquioxane microspheres in a microreaction system / T. Tang [et al.] // *Advanced Powder Technology*. 2022. Vol. 33, no. 5. P. 103578. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103578>
24. Interpenetrating polymer network-based composites reinforced by polysilsesquioxanes: Molecular dynamic simulations and experimental analysis / W. Zhang [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. 2021. Vol. 209. P. 108604. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108604>
25. Controlled formation of ordered coordination polymeric networks using silsesquioxane building blocks / S. Banerjee [et al.] // *Dalton Transactions*. 2016. Vol. 45. P. 17082. <https://doi.org/10.1039/c6dt02868c>
26. Synthesis of non-spherical bridged polysilsesquioxane particles with controllable morphology / P. Li [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Vol. 637. P. 128203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128203>
27. Photosensitive hybrid polysilsesquioxanes for etching-free processing of flexible copper clad laminate / Y.-M. Choi [et al.] // *Composites Science and Technology*. 2021. Vol. 201. P. 108556. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108556>
28. Carboxylic acid-modified polysilsesquioxane aerogels for the selective and reversible complexation of heavy metals and organic molecules / C. R. Ehgartner [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. Vol. 312. P. 110759. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110759>
29. Mercury sorption on a thiocarbamoyl derivative of chitosan / K. C. Gavilan [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 165. P. 415–426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.005>
30. Syntheses of diethylenetriamine-bridged polysilsesquioxanes and their structure–adsorption properties for Hg(II) and Ag(I) / C. Sun [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 240. P. 369–378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.092>
31. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent / E. G. Vieira [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 237–238. P. 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.030>
32. High stability amino-derived reversed-phase/anion-exchange mixed-mode phase based on polysilsesquioxane microspheres for simultaneous separation of compound drugs / J. Shi [et al.] // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2021. Vol. 203. P. 114187. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114187>
33. Selective adsorption of Ag(I) ions with poly(vinyl alcohol) modified with thiourea (TU–PVA) / T. Yang [et al.] // *Hydrometallurgy*. 2018. Vol. 175. P. 179–186. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.007>
34. Selective adsorption for Ag (I) from wastewater by carbon-magnetic fly ash beads modified with polydopamine and thiourea / L. Zhang [et al.] // *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020. Vol. 17. P. 100287. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100287>
35. Influence of the Structure of the Aminoalkyl Group in Polysiloxane on the Selectivity of Its Interaction with Metal Ions / A. S. Kholmogorova [et al.] // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021. Vol. 94, no. 4, P. 478–485. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040078>

REFERENCES

1. Chakraborty S. C., Qamruzzaman M., Zaman M. W. U., Alam M. M., Hossain M. D., Pramanik B. K. [et al.]. Metals in e-waste: Occurrence, fate, impacts and remediation technologies. *Process Safety and Environmental Protection* 2022;(162):230–252. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.04.011>
2. Westerhoff P., Lee S., Yang Yu, Gordon G. W., Hristovski K., Halden R. U. [et al.]. Characterization, recovery opportunities, and valuation of metals in municipal sludges from U. S. Wastewater treatment plants nationwide. *Environmental Science & Technology*. 2015;49(16):9479–9488. <https://doi.org/10.1021/es505329q>
3. Dutta D., Goel S., Kumar S. Health risk assessment for exposure to heavy metals in soils in and around E-waste dumping site. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(2):107269. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107269>
4. Bakhiyi B., Gravel S., Ceballos D., Flynn M. A., Zayed J. Has the question of e-waste opened a Pandora's box? An overview of unpredictable issues and challenges. *Environment International*. 2018;(110):173–192. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.021>
5. Das S., Chellam S. Estimating light-duty vehicles' contributions to ambient PM_{2.5} and PM₁₀ at a near-highway urban elementary school via elemental characterization emphasizing rhodium, palladium, and platinum. *Science of The Total Environment*. 2020;(747):141268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141268>
6. Mowla M., Rahman E., Islam N., Aich N. Assessment of heavy metal contamination and health risk from indoor dust and air of informal E-waste recycling shops in Dhaka, Bangladesh. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2021;(4):100025. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2021.100025>

7. Pateraki St., Manousakas M., Bairachtari K., Kantarelou V., Eleftheriadis K., Vasilakos Ch. [et al.]. The traffic signature on the vertical PM profile: Environmental and health risks within an urban roadside environment. *Science of The Total Environment*. 2019;(646):448–459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.289>
8. Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. Vol. 3 Other organic ligands. New-York: Ed. Plenum; 1989. P. 313–314
9. Yun J. I., Bhattarai S., Yun Y. S., Lee Y. S. Synthesis of thiourea-immobilized polystyrene nanoparticles and their sorption behavior with respect to silver ions in aqueous phase. *Journal of Hazardous Materials*. 2018;(344):398–407. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.050>
10. Kumar P., Ansari K. B., Koli A. C., Gaikar V. G. Sorption behavior of thiourea-grafted polymeric resin toward silver ion, reduction to silver nanoparticles, and their antibacterial properties. *Industrial Engineering Chemistry*. 2013;52(19):6438–6445. <https://doi.org/10.1021/ie3035866>
11. Guo X., Zhang L., Tian Q. [et al.]. Stepwise extraction of gold and silver from refractory gold concentrate calcine by thiourea. *Hydrometallurgy*. 2020;(194):105330. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105330>
12. Wang L., Xing R., Liu S., Yu H. [et al.]. Recovery of silver (I) using a thiourea-modified chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;180(1–3):577–582. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.072>
13. Zhang M., Zhang Y., Helleur R. Selective adsorption of Ag⁺ by ion-imprinted O-carboxymethyl chitosan beads grafted with thiourea–glutaraldehyde. *Chemical Engineering Journal*. 2015;(264):56–65. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.062>
14. Negrea P., Gabor A., Davidescu C. M., Ciopec M., Negrea A., Duteanu N. Kinetics and thermodynamics modeling of Nd(III) removal from aqueous solution using modified Amberlite XAD7. *Journal of Rare Earths*. 2020;38(3):306–314. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.023>
15. Lee J. [et al.]. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review. *Separation and Purification Technology*. 2020;(246):116896. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116896>
16. Losev V. N., Elzufiev E. V., Buyko O. V., Trofimchuk A. K., Horda R. V., Legenchuk O. V. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups. *Hydrometallurgy*. 2018;(176):118–128. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.016>
17. Chen X. [et al.]. Recovery and reduction of Au(III) from mixed metal solution by thiourearesorcinol-formaldehyde microspheres. *Journal of Hazardous Materials*. 2020;(397):122812. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122812>
18. Yu D., Morisada S., Kawakita H. [et al.]. Gold recovery from precious metals in acidic media by using human hair waste as a new pretreatment-free green material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(1):104724. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104724>
19. Pal N., Sim S., Cho E.-B. Multifunctional periodic mesoporous benzene-silicas for evaluation of CO₂ adsorption at standard temperature and pressure. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020;(293):109816. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109816>
20. Kaczmarek A. M., Abednatanzi S., Esquivel D., Krishnaraj C., Jena H. S. [et al.]. Amine-containing (nano-) Periodic Mesoporous Organosilica and its application in catalysis, sorption and luminescence. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2020;(291):109687. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109687>
21. Chen L., Zhang J., Zhou X., Yang S., Zhang Q. [et al.]. Merging metal organic framework with hollow organosilica nanoparticles as a versatile nanoplatform for cancer theranostics. *Acta Biomaterialia*. 2019;(86):406–415. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.01.005>
22. Yang H., Yu B., Song P., Maluk C., Wang H. Surface-coating engineering for flame retardant flexible polyurethane foams: A critical review. *Composites Part B: Engineering*. 2019;(176):107185. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107185>
23. Tang T., Han C., Deng J., Luo G. Controllable preparation of thio-functionalized composite polysilsesquioxane microspheres in a microreaction system. *Advanced Powder Technology*. 2022;33(5):103578. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103578>
24. Zhang W., Zhang X., Qin Z., He J., Lan Y. [et al.]. Interpenetrating polymer network-based composites reinforced by polysilsesquioxanes: Molecular dynamic simulations and experimental analysis. *Composites Part B: Engineering*. 2021;(209):108604. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108604>
25. Banerjee S., Kataoka S., Takahashi T., Kamimura Y. [et al.]. Controlled formation of ordered coordination polymeric networks using silsesquioxane building blocks. *Dalton Transactions*. 2016;(45):17082. <https://doi.org/10.1039/c6dt02868c>
26. Li P., Lu X., Pan Y., Xin Z. Synthesis of non-spherical bridged polysilsesquioxane particles with controllable morphology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022;(637):128203. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128203>
27. Choi Y.-M., Jung J., Lee A. S., Hwang S. S. Photosensitive hybrid polysilsesquioxanes for etching-free processing of flexible copper clad laminate. *Composites Science and Technology*. 2021;(201):108556. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108556>
28. Ehgartner C. R., Werner V., Selz S., Hüsing N., Feinle A. Carboxylic acid-modified polysilsesquioxane aerogels for the selective and reversible complexation of heavy metals and organic molecules. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021;(312):110759. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110759>
29. Gavilan K. C., Pestov A. V., Garcia H. M., Yatluk Y., Roussy J., Guibal E. Mercury sorption on a thiocarbamoyl derivative of chitosan. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;(165):415–426. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.005>
30. Sun C., Li C., Qu R., Zhang Y., Bingdong Z., Kuang Y. Syntheses of diethylenetriamine-bridged polysilsesquioxanes and their structure–adsorption properties for Hg(II) and Ag(I). *Chemical Engineering Journal*. 2014;(240):369–378. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.11.092>

31. Vieira E. G., Soares I. V., Dias Filho N. L., da Silva N. C., Perujo S. D., Bastos A. C. [et al.]. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. *Journal of Hazardous Materials*. 2012;(237–238):215–222. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.030>
32. Shi J., Zhang L., Huo Z., Chen L. High stability amino-derived reversed-phase/anion-exchange mixed-mode phase based on polysilsesquioxane microspheres for simultaneous separation of compound drugs. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2021;(203):114187. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2021.114187>
33. Yang T., Zhang L., Zhong L., Han X., Dong S., Li Y. Selective adsorption of Ag(I) ions with poly(vinyl alcohol) modified with thiourea (TU–PVA). *Hydrometallurgy*. 2018;(175):179–186. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.11.007>
34. Zhang L., Zhao Y., Mu C., Zhang X. Selective adsorption for Ag (I) from wastewater by carbon-magnetic fly ash beads modified with polydopamine and thiourea. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 2020;(17):100287. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100287>
35. Kholmogorova A. S., Fedoseeva E. A., Neudachina L. K., Osipova V. A., Pestov A. V. Influence of the structure of the aminoalkyl group in polysiloxane on the selectivity of its interaction with metal ions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2021;(94):478–485. <https://doi.org/10.1134/S1070427221040078>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Методика МИ № 88–16358–002-RA.RU.310657–2020, Методика измерений массовой доли углерода, водорода и азота в органических соединениях методом газовой хроматографии на автоматическом анализаторе «CHN» модель PE2400, серия II (Perkin Elmer Instruments, США), Центр коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений», аттестован «Центр “Сертимет” АХУ УрО РАН», Дата аттестации: 21.12.2020.

Методика МВИ № 88-16358-88-2008, Определение массовой доли серы в органических соединениях методом барийметрического титрования, Центр коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений», аттестован «Центр “Сертимет” АХУ УрО РАН», Дата аттестации: 25.12.2008.

Методика МВИ № 88–16358–100–01.00076–2010, Определение массовой доли углерода и водорода в органических соединениях методом экспресс-гравиметрии, Центр коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений», аттестован «Центр “Сертимет” АХУ УрО РАН», Дата аттестации: 30.11.2010.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мельник Екатерина Андреевна – аспирант, инженер кафедры аналитической химии и химии окружающей среды, УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, инженер отдела Государственной службы стандартных образцов УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: ea-melnik@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1747-9110>

Сысолятина Александра Андреевна – магистрант, УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: fenisam31@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0116-6689>

Холмогорова Анастасия Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и химии окружающей среды, УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: kholmogorovaa@mail.ru
Researcher ID: P-5195–2017
<https://orcid.org/0000-0001-6752-769X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ekaterina A. Melnik – Post-graduate Student, Engineer of the Department of Analytical and Environmental Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU), engineer of the department of the State Service of Reference Materials, UNIIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (UNIIIM–VNIIM) 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia.
e-mail: ea-melnik@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1747-9110>

Alexandra A. Sysolyatina – Master Student, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU) 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia.
e-mail: fenisam31@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-0116-6689>

Anastasia S. Kholmogorova – Cand. Sc. (Chem.), Associate Professor of the Department of Analytical and Environmental Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU) 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia
e-mail: kholmogorovaa@mail.ru
Researcher ID: P-5195–2017
<https://orcid.org/0000-0001-6752-769X>

Неудачина Людмила Константиновна – кандидат химических наук, заведующий кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды, УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
e-mail: neudachina_lk@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8745-2848>

Осипова Виктория Александровна – младший научный сотрудник лаборатории органических материалов, Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
e-mail: osipova.sva@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7451-9428>

Пестов Александр Викторович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, и. о. заведующего лабораторией органических материалов, Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН
620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22
e-mail: pestov@ios.uran.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>

Ludmila K. Neudachina – Cand. Sc. (Chem.), Head of the Department of Analytical and Environmental Chemistry, Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin (UrFU)
19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia
e-mail: neudachina_lk@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-8745-2848>

Victoria A. Osipova – Junior Researcher, Laboratory of Organic Materials, I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IOS UB RAS)
22 Sofia Kovalevskaya St., Yekaterinburg, 620137, Russia
e-mail: osipova.sva@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0001-7451-9428>

Alexander V. Pestov – Cand. Sc. (Chem.), Senior Researcher, Acting Head of the Laboratory of Organic Materials, I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IOS UB RAS)
22 Sofia Kovalevskaya St., Yekaterinburg, 620137, Russia
e-mail: pestov@ios.uran.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>

ЭТАЛОНЫ

Обзорная статья
УДК 531.788:533.5
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-73-88>



Развитие системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений: на примере ВНИИМ им. Д. И. Менделеева

А. А. Чернышенко  

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

Аннотация. В статье рассмотрены вопросы, связанные с совершенствованием системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в работах ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Обосновывается актуальность и востребованность вакуумной техники и вакуумных измерений для промышленности Российской Федерации. Автор показывает в исторической ретроспективе, какие тенденции и стратегии доминировали в данной области. Изложены основные этапы и результаты теоретических и практических научно-исследовательских работ в области вакуумных измерений, проведённых во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» за последнее время. Подчеркивается, что в научном сообществе Российской Федерации и ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» существует колоссальный эвристический потенциал и солидная материальная база, которые позволяют ожидать новейших прогрессивных подходов и решений в области метрологического обеспечения вакуумных измерений.

Ключевые слова: эталон, вакуумная техника, вакуумные измерения, вакуумметры, эталонные вакуумметрические установки, программно-аппаратный комплекс, вакуум, средства измерений

Используемые сокращения: СИ – средство измерения; МЕРК – мембранно-емкостный вакуумметрический преобразователь компенсационного типа; МЭМС – микроэлектромеханические системы; ПАК – программно-аппаратный комплекс

Ссылка при цитировании: Чернышенко А. А. Развитие системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в работах ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18. № 3. С. 73–88 <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-73-88>

Статья поступила в редакцию 15.05.2022; одобрена после рецензирования 01.06.2022; принята к публикации 15.06.2022.

MEASUREMENT STANDARDS

Review article

Development of the Metrological Support System in the Field of Vacuum Measurements in the Works of D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

Alexander A. Chernyshenko ✉

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

✉ vacuum@vniim.ru

Abstract. The article deals with issues related to the improvement of the metrological support system in the field of vacuum measurements in the works of D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM). The relevance of vacuum technology and vacuum measurements for the industry of the Russian Federation is substantiated. The author shows the trends and strategies that dominate in this area in a historical retrospective. The main stages and results of theoretical and practical research work in the field of vacuum measurements carried out at the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM) in recent years are described. It is emphasized that in the scientific community of the Russian Federation and D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM) there is a huge heuristic potential and a solid material base that allow us to expect the latest progressive approaches and solutions in the field of metrological support of vacuum measurements.

Keywords: measurement standard, vacuum equipment, vacuum measurements, vacuum gauges, reference vacuum measuring units, software and hardware complex, vacuum, measuring instruments

Abbreviations used: MI – measuring instrument; MEPK – membrane-capacitive transducer with compensation; MEMS – microelectromechanical systems; SHC – software-hardware complex

For citation: Chernyshenko A. A. Development of the metrological support system in the field of vacuum measurements in the works of D. I. Mendeleyev Institute for Metrology. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):73–88. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-3-73-88> (In Russ.).

The article was submitted 15.05.2022; approved after reviewing 01.06.2022; accepted for publication 15.06.2022.

Введение

Развитие высокотехнологичных отраслей науки и техники сегодня трудно представить без вакуумной техники и технологий, в том числе и измерительных. Вакуумные технологии и вакуумные измерения применяются в таких отраслях отечественной промышленности, как авиакосмическая отрасль, атомная промышленность, металлургия, медицина и многих других. В этой связи существенно возросли как количественные, так и качественные требования к системе метрологического обеспечения в области вакуумных измерений. Заметим, что количественные требования прежде всего выражаются в росте потребности отечественной промышленности в средствах измерений (СИ) низких абсолютных давлений и вакуума. Сошлемся на ранее опубликованную нашу статью [1] с результатами анализа,

позволяющими говорить о существенном росте количества первичных поверок СИ низких абсолютных давлений – вакуумметров, выполненных ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в период с 2018 по 2021 гг. Так в 2021 г. количество первичных поверок составило около 500, что более чем в пять раз превышает показатель 2018 г., который составил всего 74 первичные поверки за год.

Помимо этого не подлежат сомнению актуальность и необходимость развития системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений. Отмечаются тенденции все возрастающих требований к метрологическим характеристикам как рабочих, так и эталонных СИ низких абсолютных давлений и вакуума. Растет и количество запросов к ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» о возможности приобретения

широкодиапазонных вакуумметров, позволяющих проводить измерения абсолютных давлений в широком диапазоне от 10^{-7} до 10^5 Па, а также высокоточных эталонных вакуумметров, таких как мембранно-емкостные вакуумметры, которые позволяют проводить измерения давлений с относительной погрешностью не более нескольких процентов. Также заметим, что продолжает увеличиваться количество запросов на изготовление и поставку эталонных вакуумметрических установок, предназначенных для поверки, калибровки и испытаний СИ низких абсолютных давлений – вакуумметров, в том числе и высокоточных.

Следует учитывать и тот факт, что сегодня без вакуумных измерений невозможно решить вопросы, обусловленные новыми подходами при определении основных единиц измерения физических величин, таких как единица массы – килограмм. Это связано с глобальными трансформациями международной системы метрологического обеспечения, связанными с тем, что основные единицы СИ сегодня стали определяться через фиксированные значения фундаментальных физических постоянных [2, 3].

На сегодняшний день нельзя игнорировать наметившиеся тенденции замедления темпов развития системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в первом и втором кварталах 2022 г. Прежде всего, это можно связать с рядом санкционных ограничений, наложенных на высокотехнологичную продукцию, которая импортируется в РФ западными странами, в том числе и СИ низких абсолютных давлений. В этом аспекте, на первый план сегодня выходит задача обеспечить промышленность РФ отечественными средствами измерений низких абсолютных давлений и вакуума.

Таким образом, основная цель настоящей статьи – это ознакомление читателя с работами, реализуемыми во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», направленными на развитие системы метрологического обеспечения РФ в области вакуумных измерений в координатах сегодняшних реалий и связанных с ними задач дня.

Обзор литературы

Прежде чем мы приступим к основной теме этой статьи, уместно хотя бы коротко проследить историю появления вакуумной техники и вакуумных измерений (об этом подробно [4]). Здесь позволим себе привести отрывок. «Следует отметить, что необходимость в проведении метрологических исследований в области вакуумных измерений появилась благодаря развитию вакуумной техники, история которой восходит к I в. до н. э. В это время появились первые

упоминания о примитивных вакуумных насосах, которые были способны создавать небольшие разрежения газа (шприц Герона¹, водяной насос Ктезибия²) [5]. Однако фундаментальные исследования свойств разреженного газа и вакуума не проводились вплоть до VII в. Ряд историков полагает, что причина лежит в религиозных предрассудках. Например, известно, что один из них опирался на тезис: «Пустота может быть создана только всемогуществом божьим» (из решений Парижского Собора под представительством аббата Тампье, XIII в.) [5]. Так, в 1211 г. в уставе первого в мире университета (Парижского) было записано, что вопросами пустоты следует заниматься богословам, но никак не естественникам. На этот запрет церкви как на причину, ограничивающую возможности заниматься изучением пустоты, ссылался в XIV в. и французский философ-схоласт Иоанн Буридан (ок. 1300 – ок. 1358). Считается, что в XVII в. Галилео Галилей (1564–1642), не терпевший церковных догм, вычислил силу «боязни пустоты» из факта невозможности подъема воды на высоту более 10 м, какого бы диаметра труба не была» [6, с. 140–141].

В 1643 г. Эванджелистой Торричелли (1608–1647) [7] было определено, что атмосфера создает давление, равное давлению столба ртути высотой около 760 мм. Пространство над ртутью в барометрической трубке, которое, по представлению Торричелли, было «абсолютной пустотой», названо в честь ученого «торричеллиевой пустотой». Сегодня известно, что это пространство заполнено парами ртути, которые при температуре 293 по Кельвину имеют давление $1,6 \cdot 10^{-1}$ Па [5].

Дальнейшее развитие вакуумной техники связывают с именем немецкого физика Отто фон Герике (1602–1686) [8, 9], который изобрел первый механический воздушный насос (знаменитый опыт с магдебургскими полушариями состоялся в 1650 г.). Тем не менее долгое время, вплоть до XIX в., вакуум применялся практически лишь в устройствах для откачки воды. Следующую веху связывают с именем французского химика Жана Батиста Дюма (1800–1884), который в 1825 г. добился понижения давления методом вытеснения воздуха водяным паром из сосуда с последующим конденсированием его путем охлаждения. Значительную роль в развитии вакуумной техники в середине XIX в. сыграло также открытие немецкого химика Роберта Вильгельма

¹ Герон Александрийский – (Heronus Alexandrinus) (годы рождения и смерти неизвестны, вероятно, I в.), древнегреческий учёный, работавший в Александрии.

² Ктезибий, или Ктесибий (греч. Κτησιβίος, годы деятельности 285–222 г. до н. э.).

Бунзена (1811–1899), который осуществил откачку газа струей быстро истекающей жидкости, захватывающей газ.

И все же в отдельное направление исследований вакуумная техника выделилась только в тесной связи с развитием производства электровакуумных приборов. Важнейшим в этом смысле стало изобретение первого электровакуумного прибора – электрической лампы накаливания с угольным стержнем (1873 г.) русским ученым А. Н. Лодыгиным. В одном ряду стояли такие открытия, как термоэлектронная эмиссия из нагретых проводников (Т. А. Эдисон, 1883 г.) и фотоэлектрический эффект (А. Г. Столетов и Г. Герц, 1887 г.) [10]. Эти и ряд других открытий не только дополнили знания в области исследований низких абсолютных давлений и вакуума, но и привели к практически революционному развитию вакуумной техники [11,12].

Опишем еще некоторые его этапы. Так, в 1884 г. итальянский ученый А. Малиньяни [13] впервые применил в производстве вакуумных ламп накаливания связывание остаточных газов парами фосфора и тем самым положил начало применению различного рода газопоглотителей (так называемых геттеров) в вакуумной технике. Впоследствии были разработаны геттерные насосы. Так, в 1904 г. Дж. Дьюар разработал способ получения вакуума путем поглощения газов активированным углем, охлажденным жидким азотом. А чуть позже появляется первый ротационный ртутный насос немецкого физика В. Гедэ (1878–1945), после чего был разработан многопластинчатый насос с масляным уплотнением, с помощью которого можно было получать давления около 1 Па.

В 1911 г. Гедэ сконструировал первый молекулярный насос, а несколькими годами позже, в 1914–1916 гг., практически одновременно В. Гедэ, И. Ленгмюр и профессор Петроградского университета С. А. Боровик [14, 15] разработали ртутный диффузионный насос, способный создать давление около 10^{-5} Па. Процессы модернизации набирали силу, и в 1928 г. появляется паромасляный диффузионный насос К. Р. Бэрча, а затем множество различных модификаций (механических, пароструйных, молекулярных) насосов, которые и по сей день непрерывно совершенствуются и широко используются в современной вакуумной технике. В развитии технологий измерения низких давлений следует отметить такие достижения, как создание компрессионного манометра Г. Мак-Леодом (1874), теплового манометра М. Пирани (1906) [16] и ионизационного манометра О. Бакли (1916) [17].

Современная вакуумная техника сегодня способна обеспечить получение и измерение давления в 10^{18} раз меньше атмосферного, когда в 1 см^3 остается всего лишь около 30 молекул газа. Ее успехам способствовали многочисленные теоретические и экспериментальные работы, осуществленные еще в начале прошлого века. Именно серия классических исследований С. Дэшмана [18], М. Кнудсена [19], П. Клаузинга [20] и ряда других ученых позволили описать процессы, происходящие в вакуумных системах, и теоретически обосновать методы измерений низких абсолютных давлений, ставшие основой построения системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений.

В отечественной науке система метрологического обеспечения в области вакуумных измерений получила широкое развитие в работах Б. Д. Ершова [21], Г. Л. Саксаганского [22], Л. Н. Розанова [23], В. В. Кузьмина [24]. Валерий Васильевич Кузьмин долгое время работал руководителем лаборатории вакуумных измерений во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Работы, направленные на разработку отечественных высокоточных СИ низких абсолютных давлений – вакуумметров

Сегодня в научно-исследовательской лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области измерений низкого абсолютного давления и вакуума ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» ведутся научно-исследовательские работы, направленные на дальнейшее совершенствование системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений. Их актуальность и прогрессивность обосновывается вызовами, которые ставят перед нами запросы науки, техники и технологий. На наш взгляд, одними из важнейших следует рассматривать работы, направленные на создание современных отечественных СИ низких абсолютных давлений – вакуумметров.

Разработка отечественного мембранно-емкостного вакуумметрического преобразователя компенсационного типа

В настоящее время в рамках работ по содержанию Государственного первичного специального эталона единицы давления для области абсолютных давлений в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^3$ Па (ГЭТ 49–2016) [25] проводится разработка мембранно-емкостного вакуумметрического преобразователя компенсационного типа (МЕПК) [26]. Далее приведем принцип действия разрабатываемого преобразователя, опираясь на материалы доклада, сделанного в июне 2022 г. на 29-й

Всероссийской научно-технической конференции «Вакуумная техника и технологии – 2022» [27]. Принцип действия заключается в том, что сила, возникающая в результате давления газа на мембрану и приводящая к ее деформации, компенсируется электростатической силой, возникающей в плоском конденсаторе, обкладками которого является сама мембрана и специальный неподвижный электрод (компенсирующий электрод), диаметр которого равен диаметру мембраны. О том, что сила давления полностью скомпенсирована электростатической силой, судят по постоянству емкости другого конденсатора, обкладками которого также является сама мембрана и второй специальный неподвижный электрод, находящийся с противоположной стороны мембраны, по сравнению с компенсирующим электродом, если знать расстояние между мембранной и компенсирующим электродом и измерить прикладываемое напряжение, необходимое для компенсации силы давления, можно определить величину давления согласно уравнению

$$p = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon U^2}{2h^2},$$

где ε_0 – диэлектрическая постоянная;

ε – диэлектрическая проницаемость газа, в вакууме равна единице;

h – расстояние между компенсирующим электродом и мембраной;

U – компенсирующее напряжение.

Целями данной разработки являлись:

1. Устранение недостатков существующего МЕРК, который входит в состав ГЭТ 49–2016, был изготовлен в 1970–1980 гг. века и физически устарел.

2. Создание серийно выпускаемого мембранно-емкостного эталонного вакуумметра для решения вопросов импортозамещения аналогичных вакуумметров импортного производства и обеспечения потребностей промышленности РФ.

В процессе разработки решался комплекс научных и технических задач, таких как:

1. *Выбор материала мембраны и способа ее заделки.* В рамках решения этой задачи рассматривались возможности изготовления мембраны из монокристаллического кремния и нержавеющей стали. В качестве преимуществ изготовления мембраны из монокристаллического кремния рассматривались, прежде всего, его механические свойства, а также то, что технология изготовления достаточно отработана и обеспечивает необходимую точность изготовления, которая важна для

МЕРК, используемого в качестве первичного эталона в ГЭТ 49-2016. Однако от использования кристаллического кремния пришлось отказаться в силу высокой стоимости работ по изготовлению, что не позволяет получить конкурентно способный вакуумметр. Поэтому было решено использовать классический материал – нержавеющую сталь. В ходе дальнейшей работы рассматривались способы крепления мембраны, такие как свободная и глухая заделка кромки мембраны, а также вид мембраны: плоская и гофрированные мембраны. Заметим, что главными условиями при этом являлись обеспечение необходимого уровня *герметичности* мембраны и обеспечение необходимого уровня *чувствительности* мембраны. Для принятия решения был изготовлен ряд мембран и выполнена их заделка различными способами (защемление, пайка, сварка). Изготовленные опытные образцы приведены на рис. 1.

Исследования полученных образцов определили выбор предпочтительных форм мембран и технологии их заделки. Так, мембрана МЕРК, используемого в ГЭТ 49-2016, должна быть плоской, а ее заделка – комбинированной с использованием сварки. В то же время для мембран, применяемых для серийного производства вакуумметров, предпочтительнее гофрированная мембрана и свободная заделка мембраны, поскольку это дает более высокую чувствительность вакуумметра и обеспечивает более широкий диапазон измерений.

2. С учетом установленных требований к способам заделки мембран и используемым для ее изготовления материалам была *разработана конструкция* измерительного преобразователя компенсационного типа, приведенная на рис. 2.

Данная конструкция обеспечивает установку мембраны и компенсирующего электрода равных диаметров в отличие от существующего МЕРК в составе ГЭТ 49-2016, что позволяет отказаться от поправки на неравенство диаметров электрода и мембраны и, как следствие, уменьшить погрешность воспроизведения давления эталоном. Также отметим, что разработанная конструкция имеет современные присоединительные вакуумные фланцы, что позволяет интегрировать разрабатываемый МЕРК практически в любую существующую вакуумную систему.

Необходимо подчеркнуть, что сегодня совместно с ЗАО «Тимос» идет этап изготовления разработанной конструкции МЕРК. Опытный образец планируется к выпуску в конце 2022 г. На 2023 г. запланированы исследования метрологических характеристик нового МЕРК.



Рис. 1. а) Макеты мембран, изготовленные для мембранно-емкостного преобразователя; б) мембранные узлы с различными видами заделки мембран (пайка, сварка, защемление)

Fig. 1. a) Membrane layouts made for a membrane-capacitive transducer; b) membrane assemblies with various types of membrane sealing (soldering, welding, pinching)

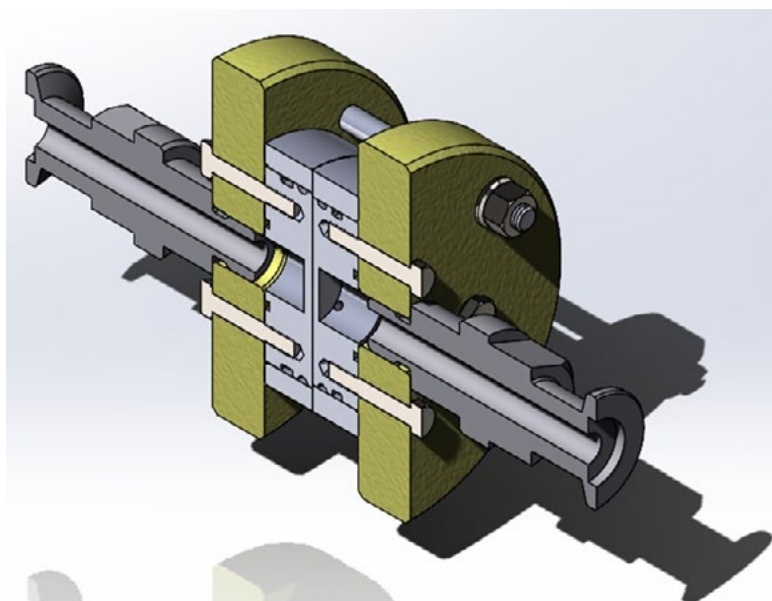


Рис. 2. Конструкция измерительного мембранно-емкостного преобразователя компенсационного типа, изображенная в виде 3D модели

Fig. 2. A 3D model of the design of the measuring membrane-capacitive transducer of the compensation type

Разработка отечественного высокоточного деформационно-частотного вакуумметра

Другой разработкой ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», направленной на обеспечение промышленности РФ отечественными высокоточными СИ низких абсолютных давлений, является разработка деформационно-частотного вакуумметра. На идею

реализации нового способа измерений давления натолкнули исследования возможности использования кристаллического кремния для изготовления мембраны для МЕРК. Это позволило оценить возможности микроэлектромеханических систем (МЭМС). Изучение существующих изделий МЭМС, таких как акселерометры и гироскопы, натолкнуло на идею создания

вакуумметра нового типа, изготавливаемого с использованием технологии МЭМС. В ходе дальнейших работ был предложен новый способ измерения низкого абсолютного давления и устройство для его осуществления (патент на изобретение в федеральном институте промышленной собственности под № RU2749644 С1 «Способ измерения низкого абсолютного давления газа и устройство для его осуществления» [28]). В основе нового способа измерений давления лежит зависимость собственной частоты автоколебаний тела (пластины), установленного на упругих подвесах между двумя неподвижными пластинами на равных расстояниях от них, от давления.

Проведенные теоретические исследования позволили получить уравнение измерения давления газа:

$$p = 2\pi^2 \rho h Z (f^2 - f_i^2) = k(f^2 - f_i^2),$$

где ρ – плотность колеблющегося тела (пластины);

h – толщина колеблющейся пластины;

Z – размер зазоров между пластиной и неподвижными пластинами;

f_i – собственная частота колебаний подвижной пластины при нулевом давлении;

f – собственная частота колебаний подвижной пластины, пропорциональная давлению.

Новый способ измерения низкого абсолютного давления и устройство для его осуществления были реализованы в виде опытного образца высокоточного деформационно-частотного вакуумметра, фотография которого приведена на рис. 3.

Следует отметить, что чувствительный элемент первичного преобразователя вакуумметра был изготовлен

по технологии МЭМС. По результатам исследований изготовленного опытного образца были получены следующие реализуемые метрологические характеристики:

- диапазон измерений, Па: от 10 до 10000;
- относительная погрешность измерений, %: ± 2 .

Полученные метрологические характеристики позволяют эксплуатировать разработанный вакуумметр в качестве рабочего эталона и применять его для поверки и калибровки рабочих СИ. Следует сказать, что такие преимущества технологии МЭМС, как небольшие размеры, масса, объем изготавливаемого изделия; низкое энергопотребление изготавливаемого изделия; относительно невысокая стоимость; простота интеграции в системы и возможность изготовления большого количества (партий) позволяют в достаточно короткие сроки организовать и наладить серийное производство отечественных вакуумметров. С целью налаживания серийного выпуска сегодня ведётся поиск организаций, готовых наладить выпуск чувствительных элементов, изготовленных по технологии МЭМС, а также вакуумметра в целом.

Работы по созданию эталонных вакуумметрических установок, предназначенных для поверки и калибровки СИ низких абсолютных давлений и вакуума

Помимо разработки СИ низких абсолютных давлений – вакуумметров в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» интенсивно ведутся разработки эталонных вакуумметрических установок, предназначенных для поверки и калибровки вакуумметров.



Рис. 3. Опытный образец высокоточного деформационно-частотного вакуумметра

Fig. 3. Prototype of a high-precision deformation-frequency vacuum gauge

Наиболее интересной, на наш взгляд, является разработка эталонной вакуумметрической установки первого разряда для Федерального бюджетного учреждения «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в г. Москва и Московской области». Разрабатываемая установка будет иметь следующие метрологические характеристики:

Диапазон измерений, Па: от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^5$;

Пределы допускаемой относительной погрешности, в соответствии с ГОСТ 8.107-81, % от измеряемой величины:

- в диапазоне измерений от $1 \cdot 10^{-7}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ Па ± 7 ;
- в диапазоне измерений свыше $5 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^2$ Па ± 5 ;
- в диапазоне измерений свыше $1 \cdot 10^2$ до $1 \cdot 10^5$ Па $\pm (3-2)$.

Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений в соответствии с Приказом № 2900, Па:

- в диапазоне измерений от 0,2 до 1 кПа $\pm (10-30)$;
- в диапазоне измерений свыше 1 до 10 кПа ± 20 ;
- в диапазоне измерений свыше 10 до 100 кПа ± 50 .

Существенным отличием разрабатываемой модели от эксплуатируемых в настоящее время в РФ установок является реализация нескольких методов измерений давления, в том числе абсолютных, таких как метод статического расширения [29], метод динамического расширения [30] и метод непосредственного сличения. В составе установки предусмотрен отдельный модуль – задатчик давления, который предназначен для реализации метода статического расширения. При помощи этого модуля осуществляется воспроизведение давления в диапазоне от 10^{-1} Па до 10^3 Па в соответствии с уравнением измерений

$$p = \frac{V_1}{V_2} p_{исх.} = k \cdot p_{исх.},$$

где p – давление, воспроизводимое (измеряемое) эталонной вакуумметрической установкой;

V_1 – малый объем, откуда происходит расширение газа, давление которого предварительно измеряется;

V_2 – объем вакуумной системы эталонной вакуумметрической установки, включая измерительную камеру, куда происходит расширение газа из малого объема;

$p_{исх.}$ – давление, которое предварительно измеряется в малом объеме.

С целью реализации метода динамического расширения планируется использовать задатчик потока газа в вакууме [31] и диафрагму диаметром 10 мм, встроенные в разрабатываемую установку. Уравнение

измерений в случае использования метода динамического расширения

$$p = \frac{Q}{U} (1 + \delta_0 + \delta_q),$$

где p – давление воспроизводимое (измеряемое) эталонной вакуумметрической установкой;

Q – поток газа, поступающий в измерительную камеру эталонной вакуумметрической установки, регулируемый при помощи задатчика потока газа;

U – проводимость диафрагмы;

δ_0 – поправка на остаточное давление газа;

δ_q – поправка на собственное газоотделение и течение вакуумной системы эталонной вакуумметрической установки.

Отметим, что аналогичную эталонную вакуумметрическую установку ВНИИМ им. Д. И. Менделеева разрабатывает в настоящий момент времени для Белорусского государственного института метрологии (БелГИМ).

Отметим также, что все вышеуказанные разрабатываемые установки практически полностью, за исключением высоковакуумных эталонных вакуумметров и части электронных компонентов, будут изготовлены из отечественных комплектующих. Плановый срок завершения работ по разработке и изготовлению вышеуказанных рабочих эталонов – 2023 г.

Реализация в конструкции установок различных измерительных модулей, позволяющих применить разные методы измерений низких абсолютных давлений, а также высокотехнологичность и наукоёмкость разрабатываемых эталонных установок повлекли за собой необходимость автоматизации отдельных процедур, таких как создание и поддержание давления. Подлежат автоматизации непосредственно поверка в соответствии с различными методиками, самодиагностика, регистрация результатов измерений, обучение персонала и другие. В рамках решения задач по автоматизации, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» сформировалась эвристическая концепция «Эталон на столе», которая подтолкнула к идее разработки программно-аппаратного комплекса (ПАК), предназначенного для расширения охвата метрологической сети в области вакуумных измерений.

Концепция «Эталон на столе» и программно-аппаратный комплекс для области вакуумных измерений

В основу предложенной концепции легли такие требования к эталонам, как доступность, универсальность, интеллектуальность и компактность. В рамках реализации такого «эталона на столе» для области вакуумных

измерений были проведены исследования, которые позволили разработать Универсальный интеллектуальный транспортируемый эталон модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума [32].

Разрабатываемый эталон будет представлять собой конструкцию, состоящую из отдельных независимых транспортируемых модулей, таких как:

1. Модуль создания и поддержания низких абсолютных давлений и вакуума, предназначенный для обеспечения регулировки давления в диапазоне $1 \cdot 10^{-3}$ до 10^5 Па.

2. Измерительный модуль для обеспечения процедур поверки и калибровки, а также для передачи единицы давления в соответствии с действующими поверочными схемами и методиками в области измерений давления. Планируется, что модуль будет реализовывать два метода измерений: метод непосредственного сличения и метод статического расширения. Заметим, что метод статического расширения – это абсолютный высокоточный метод измерений низких абсолютных давлений, который реализован в ряде первичных эталонов некоторых стран, например, в национальном эталоне Турции [33]. Отличительной особенностью реализации данного метода в разрабатываемом универсальном интеллектуальном транспортируемом эталоне модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума является его автоматизация и минимизация вакуумной системы с целью обеспечения возможности транспортировки и компактности измерительного модуля, что, однако, дает некоторую потерю точности по сравнению с существующими первичными эталонами, в которых он реализован.

3. Программно-аппаратный комплекс (ПАК), изготавливаемый в виде отдельного модуля, который предназначен для проведения самодиагностики эталона, автоматизации процедур поверки и регистрации результатов измерений, контроля условий окружающей среды,

а также обеспечения возможностей проведения дистанционной поверки и обучения поверителей в режиме тренажера.

На сегодняшний день опытный образец ПАК реализован (об этом подробно см. [34]). Структурная схема ПАК приведена на рис. 4.

Комплекс состоит из блока управления (БУ), регулятора расхода газа, датчиков для измерения условий окружающей среды, WiFi-модуля для передачи измерительных данных в интернет-облако хранения, программное обеспечение (ПО) для персонального компьютера (ПК) «Калибровка вакуумметров. 2310-1-2020», ПО «Поверка SVM-211 v.1.0», ПО «Условия окружающей среды». Здесь отметим, что ПО «Калибровка вакуумметров. 2310-1-2020» предназначена для автоматизации процедур поверки, калибровки и регистрации результатов измерений, главное окно ПО показано на рис. 5.

Разработанное ПО «Калибровка вакуумметров. 2310-1-2020» позволяет проводить автоматическую поверку и калибровку СИ низких абсолютных давлений и вакуума в соответствии с различными методиками, а также позволяет в произвольном порядке устанавливать необходимые величины давлений в измерительной камере эталона.

Назначение ПО «Поверка SVM-211 v.1.0» – это обучение поверителей на месте эксплуатации эталона. Главное окно ПО показано на рис. 6.

Данное ПО имеет два режима работы:

– режим виртуального тренажера, когда поверитель обучается, не притрагиваясь к «железу» – эталону во избежание его поломки и в силу отсутствия опыта выполняет процедуру поверки виртуально на дисплее ПК, тем самым изучая и отрабатывая порядок поверки до автоматизма;

– режим реального тренажера, когда поверитель обучается непосредственно в привязке к «железу» – эталону, а ПО подсказывает обучающемуся порядок

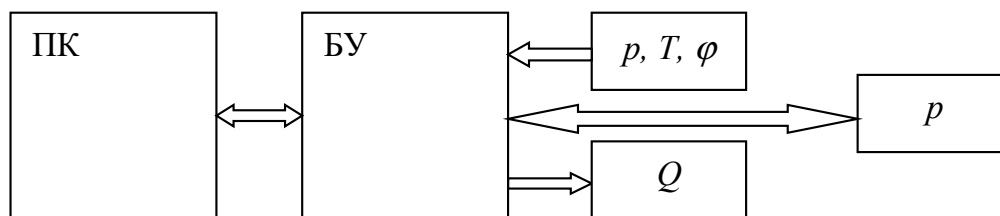


Рис. 4. Структурная схема ПАК, где ПК – персональный компьютер с установленным специальным программным обеспечением, БУ – блок управления, Q – регулятор расхода газа, p, T, φ – датчики измерений условий окружающей среды, p – вакуумметр для измерения давления в вакуумной системе

Fig. 4. The block diagram of the SHC, where ПК is a personal computer with special software installed, БУ is a control unit, Q is a gas flow regulator, p, T, φ – sensors for measuring environmental conditions, p is a vacuum gauge for measuring pressure in a vacuum system

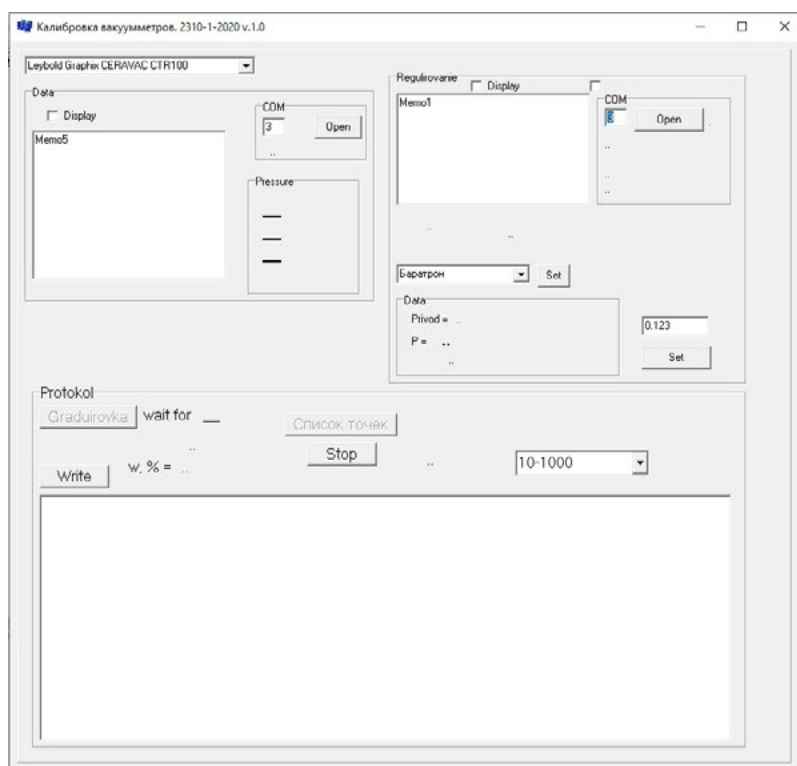


Рис. 5. Главное окно программы для ПК «Калибровка вакуумметров. 2310–1–2020»

Fig. 5. The main window of the PC program «Calibration of vacuum gauges. 2310–1–2020»

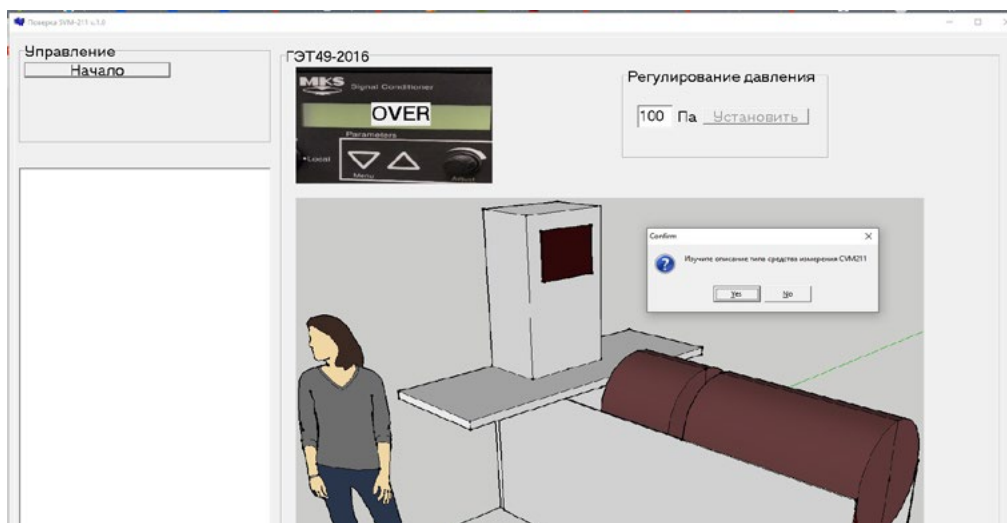


Рис. 6. Главное окно программы для ПК «Поверка SVM-211 v.1.0»

Fig. 6. The main window of the PC program «Verification SVM-211 v.1.0»

действий, а также осуществляет их контроль и блокировку, в случае ошибок поверителя.

Следует отметить, что разработанное ПО «Поверка SVM-211 v.1.0» уже нашло свое применение на кафедре теоретической и прикладной метрологии

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в рамках обучения слушателей по специальности «Специалист по метрологии».

Также нашло свое применение и разработанное ПО «Условия окружающей среды», которое предназначено

для регистрации условий окружающей среды. Так, в настоящее время при помощи данного ПО круглосуточно ведется мониторинг условий окружающей среды в лаборатории вакуумных измерений, причем данные мониторинга сохраняются как на жестком диске ПК, так и в облачном хранилище, что позволяет их просматривать практически из любой точки мира. На рис. 7 представлено окно регистрации результатов мониторинга окружающей среды в облачном хранилище.

В заключение подчеркнем, что универсальность и модульная компоновка эталона позволят в перспективе без существенных затрат совершенствовать уже имеющиеся на предприятиях РФ рабочие эталоны низких абсолютных давлений и вакуума. Достаточно будет встроить недостающие модули, чтобы расширять измерительные и функциональные возможности эталона, а не изготавливать его с нуля.

Обсуждение

В рамках обсуждения обратимся к работам, направленным на развитие системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в условиях новых подходов к определению основных единиц измерения физических величин, таких как единица массы – килограмм. Они обоснованы глобальными трансформациями международной системы метрологического обеспечения. Новые определения основных единиц

теперь опираются на основные фундаментальные константы. Это означает, что эталоны и средства измерений, которые опираются на фундаментальные константы, становятся предпочтительными, а на языке метрологов – первичными, в том числе и эталоны производных единиц системы СИ, такие как эталоны в области вакуумных измерений давлений. Произшедшая трансформация Международной системы единиц ставит перед международным метрологическим сообществом ряд вопросов: «А что изменится для метрологов, работающих на местах?», «Что будет с производными единицами, такими как давление, сила и другими?» и т. д. И конечно, важен анализ изменений, которые возможны в области вакуумных измерений в ближайшей перспективе, и учёт их для выбора направлений развития в данной области измерений. С целью найти ответы на эти вопросы во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» были проведены исследования процессов и тенденций перемен, происходящих в области измерений давлений и вакуума (об этом подробно см. [35, 36]).

Другими целями исследований были:

1. Формирование состава комплекса первичных эталонов передовых стран в области измерений давлений.
2. Выявление работ по совершенствованию комплексов первичных эталонов в области измерений давлений, ведущихся в рамках переопределения основных единиц СИ.

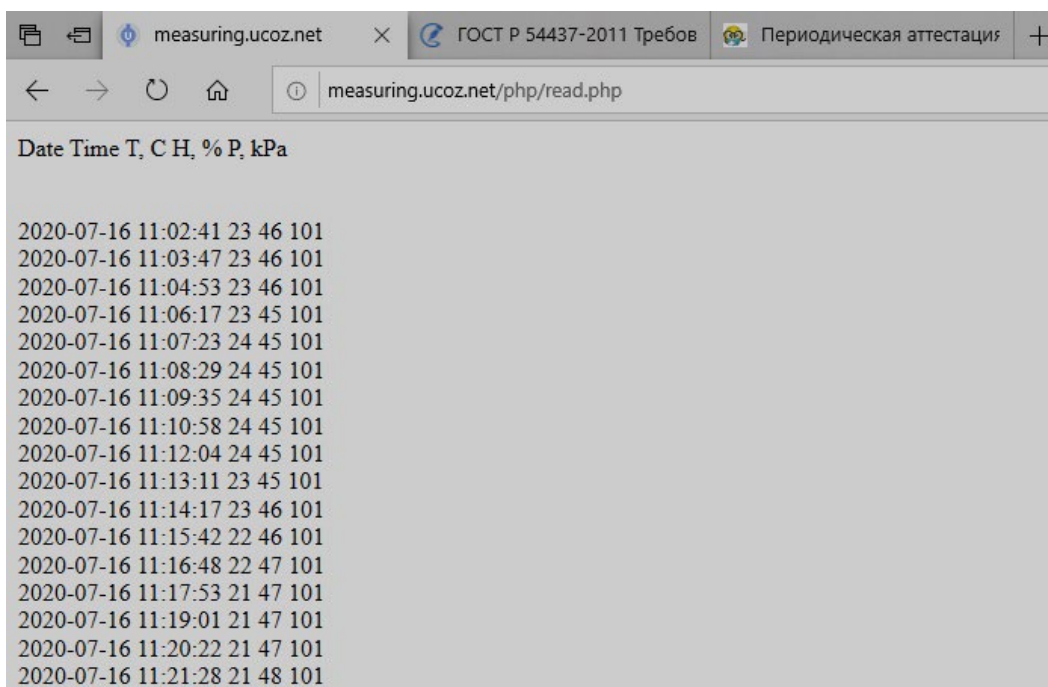


Рис. 7. Окно регистрации результатов мониторинга окружающей среды в облачном хранилище ПО «Условия окружающей среды»

Fig. 7. The window for registering the results of environmental monitoring in the cloud storage software «Environmental conditions»

3. Сопоставление состава комплекса первичных эталонов в области вакуумных измерений РФ и работ по их совершенствованию, ведущихся в рамках переопределения основных единиц с аналогичными зарубежными работами и комплексами.

В ходе исследований было выявлено, что в области измерений давлений и вакуума среди существующих классических эталонов появляются новейшие эталоны давления [37, 38, 39, 40], которые имеют ряд существенных отличий от классических:

1. Методы и принципы воспроизведения единицы давления новейших эталонов опираются непосредственно на фундаментальные физические константы. В изученных публикациях описаны эталоны, обеспечивающие методы воспроизведения давлений на основе рефракции света, которые опираются на зависимость коэффициента преломления газов от давления; на основе измерения диэлектрической проницаемости, в основе которых лежит зависимость диэлектрической проницаемости газов от давления; на основе поведения холодных атомов в магнитной ловушке, в основу метода измерений которых положена зависимость скорости релаксации холодных атомов при столкновении с молекулами газа.

2. Мировое сообщество метрологов, инициировавшее переопределение основных единиц СИ, направляет свои усилия на разработку и создание новейших эталонов.

3. Разрабатываемые новейшие эталоны давлений охватывают практически весь диапазон измеряемых давлений.

В результате исследований была построена структурно-иерархическая схема комплекса первичных эталонов давления передовых стран, приведенная на рис. 8, которая учитывает первичность эталонов, опирающихся на воспроизведение давлений через основные фундаментальные константы, и которая существенно отличается от классической структурно-иерархической схемы прежде всего тем, что ряд первичных эталонов, таких как грузопоршневые манометры, U-образные манометры, деформационные средства измерений и другие из статуса первичных переходят в статус вторичных эталонов. И наоборот, ряд эталонов, которые имели в классической схеме статус вторичных, приобретают статус первичных, например, емкостные манометры (вакуумметры), эталоны потока газа в вакууме.

Построенная схема позволяет говорить о том, что переопределение основных единиц может кардинально изменить систему метрологического обеспечения в области вакуумных измерений.

Следует сказать, что, к сожалению, в настоящее время в РФ не ведутся практические работы, нацеленные на создание новейших эталонов в области вакуумных измерений, опирающихся на основные фундаментальные константы. В дальнейшем



Рис. 8. Структурно-иерархическая схема комплекса первичных эталонов давления передовых стран, опирающаяся на первичные эталоны, методы измерений которых основаны на фундаментальных константах

Fig. 8. Structural and hierarchical diagram of the complex of primary pressure standards of advanced countries based on primary measurement standards, measurement methods of which are based on the basic fundamental constants

в связи с трансформацией Международной системы единиц это может привести РФ к отставанию и потере независимости в области вакуумных измерений. Для того чтобы этого не произошло, в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» планируется в ближайшие годы проведение ряда теоретических и практических исследований, направленных на изучение перспектив и возможностей создания новейших эталонов в области вакуумных измерений.

Заключение

В заключение необходимо сказать, что научно-исследовательские работы, проводимые в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в области вакуумных измерений, направлены, прежде всего, на решение следующих задач:

1. Обеспечение передачи единицы давления при помощи одного эталонного комплекса в диапазоне абсолютных давлений от 0,1 до $1 \cdot 10^5$ Па согласно разным поверочным схемам, таким как ГОСТ 8.107–81, и Приказу Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 06 декабря 2019 г. № 2900.
2. Создание интеллектуальной измерительной системы – эталона, который позволит проводить поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений; обучать поверителей и калибровщиков в режиме реального времени на месте эксплуатации эталона; производить мониторинг условий окружающей среды и дистанционную поверку средств измерений низких абсолютных давлений на местах эксплуатации данных средств измерений.
3. Оснащение предприятий РФ, военно-промышленного комплекса, метрологических центров РФ

современными отечественными средствами измерений низких абсолютных давлений и вакуума.

Коллектив исследователей в области вакуумных измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» уверен, что успешное решение заявленных задач позволит получить существенные экономические и социальные эффекты, в первую очередь за счет внедрения разрабатываемых в институте средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума, а именно вакуумметров и вакуумметрических эталонных установок на предприятиях РФ, а также за счет расширения охвата метрологической сети РФ в области вакуумных измерений.

Благодарности: Все исследования проводились в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgments: All studies were carried out at the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

Конфликт интересов: Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на 29-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Вакуумная техника и технологии – 2022» (21–23 июня 2022 г., Санкт-Петербург, Россия). Статья допущена к публикации после доработки материалов тезисов доклада, оформления статьи и проведения процедуры рецензирования.

Conflict of interests: The article was prepared on the basis of the report presented at the 29th All-Russian Scientific and Technical Conference with International Participation «Vacuum Equipment and technologies – 2022» (June 21–23, 2022, St. Petersburg, Russia). The article was approved for publication after the revision of the abstracts of the report, the design of the article and the review procedure.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Сенатов Д. Е., Чернышенко А. А. Совершенствование диафрагмы большой проводимости из состава установки эталонной 1-го разряда вакуумметрической редукционной ВОУ-1 // Вакуумная техника и технологии – 2021 : сб. труд. 28-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 22–24 июня 2021 / под ред. Анцуковой А. И. [и др.] СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2021. С. 134–139.
2. Чернышенко А. А., Каменских Ю. И. Вакуумная система Ватт-весов: аспекты разработки // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17, № 4. С. 5–12. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-4-5-12>
3. Чернышенко А. А. «Эталон на столе» – новая реальность в условиях глобальной трансформации Международной системы единиц // Известия СПбГЭТУ ЛЭТИ. 2022. Т. 15, № 2. С. 5–22. <https://doi.org/10.32603/2071-8985-2022-15-2-5-22>
4. Чернышенко А. А. Теоретические и практические вопросы разработки эталона для поверки и калибровки мер потока газа в вакууме. СПб.: Редакция Парадигма, 2020. 176 с.
5. Основы вакуумной техники: учебник для техникумов электрон. Приборов / А. И. Пипко [и др.]. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоиздат, 1981.
6. Чернышенко А. А. К истории метрологических исследований в области потока газа в вакууме // Парадигма: философско-культурологический альманах. 2016. № 23. С. 140–148.
7. Кудрявцев П. С. Эванджелиста Торричелли. М.: Знание, 1958.
8. Лебедев В. И. Исторические опыты по физике: научное издание. М.; Л.: ОНТИ, 1937. 311 с.
9. Льюис М. История физики: пер. с итал. Э. Л. Бурштейна. М.: Мир, 1970.

10. Столетов А. Г. Очерки развития наших сведений о газах. Собр. соч. М.; Л.: 1941.
11. Грошковский Я. Техника высокого вакуума: пер. с польского В. Л. Булата, Э. Л. Булата с приложением Э. М. Рейхруделя, Г. В. Смирницкой. М: Мир, 1975.
12. Левин Г. Основы вакуумной техники: пер. с англ. Н. Б. Шпаро, А. М. Ямпольского; под общ. ред. проф. Р. А. Нилендера. М.: Энергия, 1969.
13. Чеффи Э. Л. Теория электронных ламп : учеб. пособие для вузов связи : пер. с англ. Э. Л. Чеффи; под ред. Н. А. Никитина. М.: Связьтехиздат, 1937.
14. Боровик С. А. Два новых насоса высокого разрежения // Журнал Русского физико-химического общества. Часть физика. 1913. Т. 45. Вып. 8. Отд. 2.
15. Боровик С. А., Павлов В. И. Получение светящегося разряда в газе при малых разностях потенциалов. Петроград: Печатный труд, 1915.
16. Каценеленбоген М. Е., Власов В. Н. Справочник работника механического цеха. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Машиностроение, 1984. 239 с.
17. Kelly M. J. Oliver Ellsworth Buckley (1887–1959): Biographical Memoir. Washington: National academy of sciences, 1964. 34 p.
18. Дзшман С. Научные основы вакуумной техники: пер. с англ., под ред. М. И. Меньшикова. М.: Мир, 1964. 715 с.
19. Knudsen M. The kinetic theory of gases. some modern aspects. London: MethuenL, 1934.
20. Ерюхин А. В. Основы вакуумных измерений. М. : Машиностроение, 1977. 40 с.
21. Ершов Б. Д., Попов Н. Г., Саксаганский Г. Л. Методы анализа молекулярных потоков. Ротапринт. Ленинград : НИИЭФА, 1979. 64 с.
22. Саксаганский Г. Л. Молекулярные потоки в сложных вакуумных структурах. М.: Атомиздат, 1980. 216 с.
23. Розанов Л. Н. Вакуумная техника: учебник для вузов по специальности Вакуумная техника. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Высшая школа, 1990. 320 с.
24. Кузьмин В. В., Аляев В. А. Техника измерения вакуума: монография. Казань : КГТУ, 2009. 299 с.
25. New state primary standard GET 49–2016 of reproduction pressure unit in range 10–6–103 Pa / V. N. Gorobei [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 387, № 1. 012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012023>
26. Gorobei V. N., Izrailov E. K., Kuvandykov R. E., Lobashev A. A. and Chernyshenko A. A. Membrane-capacitive transducer with compensation for the primary standard of pressure / I. V. Andronov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 387, № 1. 012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012002>
27. Чернышенко А. А. К вопросу о развитии системы метрологического обеспечения в области вакуумных измерений в настоящее время // Вакуумная техника и технологии – 2022: сб. труд. 29-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 21–23 июня 2022 г. / под ред. Д. К. Кострина, С. А. Марцынюкова. СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2022. С. 107–114.
28. Способ измерения низкого абсолютного давления газа и устройство для его осуществления: патент RU2749644 C1, заявл. 23.11.2020; опубл. 16.06.2021.
29. Горобей В. Н., Чернышенко А. А. Метод статического расширения на основе мембранно-емкостного вакуумметра. Вакуумная техника и технологии // Вакуумная техника и технологии – 2017 : сб. труд. 24-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 6–8 июня 2017 г. / под ред. д-ра техн. наук А. А. Лисенкова. СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2017. С. 67–69.
30. Фомин Д. М., Чернышенко А. А. Вакуумметрическая редукционная установка для государственного первичного специального эталона единицы абсолютного давления в диапазоне 1·10⁻⁶ – 1·10³ Па // Вакуумная техника, материалы и технология : материалы XII международной научно-технической конференции, Москва, 11–13 апреля 2017 г. / под ред. д-ра техн. наук, профессора С. Б. Нестерова. М.: Новелла : ОАО НИИВТ им. С. А. Векшинского, 2017. С. 67–71.
31. Чернышенко А. А. К вопросу о системе метрологического обеспечения Российской Федерации в области измерений потоков газов в вакууме и перспективах ее развития // Вакуумная техника и технологии – 2021 : труды 28-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 21–24 июня 2021 г. / под ред. Анцуковой А. И. [и др.] СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2021. С. 128–133.
32. Сенатов Д. Е., Чернышенко А. А. Универсальный интеллектуальный транспортируемый эталон модульного типа для поверки и калибровки средств измерений низких абсолютных давлений и вакуума // Актуальные задачи военной метрологии : сборник докладов 47-й научно-технической конференции молодых ученых и специалистов военных метрологов, 2022 г. С. 253–257.
33. Kangi R., Ongun B., Elkatmis A. The new UME primary standard for pressure generation in the range from 9×10⁻⁴ Pa to 10³ Pa // Metrologia. 2004. Vol. 41. 251. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/41/4/005>
34. Кувандыков Р. Э. и Чернышенко А. А. Модернизация программно-аппаратного комплекса отдела государственных эталонов в области измерения давления для проведения калибровки вакуумметров и разработка поверочного тренажера // Вакуумная техника и технологии – 2021 : сб. труд. 28-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием, Санкт-Петербург, 22–24 июня 2021 / под ред. Анцуковой А. И. [и др.] СПб. : Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2021. С. 73–79.
35. Чернышенко А. А. Современное состояние и перспективы развития эталонной базы в области измерений низких абсолютных давлений и вакуума // Вакуумная техника и технологии – 2019 : сб. труд. 26-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. СПб.: СПб ГЭТУ ЛЭТИ, 2019. С. 59–63.

36. Чернышенко А. А. Трансформация системы метрологического обеспечения в области измерений давлений и вакуума // Вакуумная техника и технологии – 2020 : сб. труд. 27-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием. 27–29 октября 2020 г. / под ред. Д. К. Кострина и С. А. Марцынюкова. СПб. : Изд-во СПб ГЭТУ ЛЭТИ, 2020. С. 8–10.
37. Moldover M. R. Can a pressure standard be based on capacitance measurements? // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 1998. № 103(2). P. 167–175.
38. Perspectives for a new realization of the pascal by optical methods / K. Jousten [et al.] // *Metrologia*. 2017. № 54(6). P. 146–161.
39. Development of a new UHV/XHV pressure standard (Cold Atom Vacuum Standard) / J. Scherschligt [et al.] // *Metrologia*. 2017. № 54(6). P. 125–132. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa8a7b>
40. Gaiser C., Fellmuth B., Sabuga W. Primary gas-pressure standard from electrical measurements and thermophysical ab initio calculations // *Nature Physics*. 2020. № 16. P. 177–180. <https://doi.org/10.1038/s41567-019-0722-2>

REFERENCE

1. Senatov D. E., Chernyshenko A. A. Improvement of the High-conductivity Diaphragm From the Composition of the Reference 1st Category of Vacuum Gauge Reduction VOU-1. In: *Proceedings of the 28th All-Russian Conference with International Participation Vacuum Technique and Technology* – 2021; 2022 June 22–24; St. Petersburg, Russia. St. Petersburg: SPb GETU LETI; 2022. p. 134–139. (In Rus.).
2. Chernyshenko A. A., Kamenskikh Yu. I. Vacuum system of Watt-balance: development aspects. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(4):5–12. (In Rus.) <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-4-5-12>
3. Chernyshenko A. A. «Standard on the table» – a new reality in the context of global transformations of the International System of Units. *LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science*. 2022;15(2):5–22. <https://doi.org/10.32603/2071-8985-2022-15-2-5-22>
4. Chernyshenko A. A. Theoretical and practical issues of standard development for verification and calibration of gas flow measures in vacuum. St. Petersburg: Editorial Office Paradigm; 2020. 176 p.
5. Pipko A. I., Pliskovsky V. Ya., Korolev B. I., Kuznetsov V. I. Fundamentals of vacuum technology: Textbook for Electron Technical Schools. Devices. Moscow: Energoizdat; 1981. (In Rus.).
6. Chernyshenko A. A. On the history of metrology research in the area of the gas flow in vacuum. *Paradigm: philosophical and cultural almanac*. 2016;23:140–148. (In Rus.).
7. Kudryavtsev P. S. Evangelista torricelli. Moscow: Znanie; 1958. (In Rus.).
8. Lebedev V. I. Historical experiments in physics: Scientific edition. Moscow, Leningrad: ONTI; 1937. 311 p. (In Rus.).
9. Liozzi M. History of physics (Russ. ed.: Burstein E. L.). Moscow: Mir, 1970. (In Rus.).
10. Stoletov A. G. Essays on the development of our information about gases: Collected works. Moscow, Leningrad: 1941. (In Rus.).
11. Groshkovsky Ya. High vacuum technique (Russ. ed.: Bulat V. L., Bulat E. L.). Moscow: Mir; 1975. (In Rus.).
12. Levin G. Fundamentals of vacuum technology (Russ. ed.: Shparo N. B., Yampolsky A. M.) Moscow: Energiya; 1969.
13. Cheffi E. L. Theory of electronic lamps: textbook. (Russ. ed.: Cheffi E. L., Nikitin N. A.). Moscow: Svyaztekhnizdat; 1937.
14. Borovik S. A. Two new high-resolution pumps. *Journal of the Russian Physico-Chemical Society Part of Physics*. 1913;45(8);2. (In Rus.).
15. Borovik S. A., Pavlov V. I. Obtaining a luminous discharge in a gas at small potential differences. Petrograd: Pechatnyi trud; 1915. (In Rus.).
16. Katzenelenbogen M. E., Vlasov V. N. Handbook of a machine shop worker. Moscow: Mashinostroenie; 1984. 239 p. (In Rus.).
17. Kelly M. J. Oliver Ellsworth Buckley (1887–1959): Biographical memoir. Washington: National academy of sciences; 1964. 34 p.
18. Dushman S. Scientific foundations of vacuum technique (Russ. ed.: Menshikova M. I.). Mir; 1964. 715 p.
19. Knudsen M. The Kinetic theory of gases. some modern aspects. London: MethuenL; 1934.
20. Yeryukhin A. V. Fundamentals of vacuum measurements. Moscow: Mashinostroenie; 1977. 40 p. (In Rus.).
21. Ershov B. D., Popov N. G., Saksagansky G. L. Methods of analysis of molecular flows. Rotaprint. Leningrad: NIIEFA; 1979. 64 p. (In Rus.).
22. Saksagansky G. L. Molecular flows in complex vacuum structures. Moscow: Atomizdat; 1980. 216 p. (In Rus.).
23. Rozanov L. N. Vacuum technology: Textbook for Universities in the specialty vacuum technology. Moscow: Vysshiaia shkola; 1990. 320 p. (In Rus.).
24. Kuzmin V. V., Alyaev V. A. Vacuum measurement technique: monograph. Kazan: KSTU; 2009. 299 p. (In Rus.).
25. Gorobei V. N., Izrailov E. K., Kuvandykov R. E., Fomin D. M., Chernyshenko A. A. New state primary standard GET 49–2016 of reproduction pressure unit in range 10^{-6} – 10^3 Pa. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;387(1):012023. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012023>
26. Andronov I. V., Gorobei V. N., Izrailov E. K., Kuvandykov R. E., Lobashev A. A., Chernyshenko A. A. Membrane-capacitive transducer with compensation for the primary standard of pressure. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;387(1):012002. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/387/1/012002>
27. Chernyshenko A. A. On the issue of the development of the metrological support system in the field of vacuum measurements at the present time. In: *Proceedings of the 29th All-Russian Conference with International Participation Vacuum Technique and Technology* – 2022; 21–23 June 2022; St. Petersburg, Russia. St. Petersburg: SPb GETU LETI; 2022. p. 107–114. (In Rus.).

28. Kuvandikov R. E., Chernyshenko A. A., Teteruk R. A., Gorobej V. N., Garshin A. Y. Method for measuring low absolute gas pressure and device for its implementation. Patent RF, no. RU2749644 C1, 2021. (In Rus.).
29. Gorobej V. N., Chernyshenko A. A. Static expansion method based on a membrane-capacitive vacuum gauge. In: *Proceedings of the 24th All-Russian Conference with International Participation Vacuum Technique and Technology – 2017*; 6–8 June 2017; St. Petersburg, Russia. St. Petersburg: SPb GETU LETI; 2017. p. 67–69. (In Rus.).
30. Fomin D. M., Chernyshenko A. A. vacuum reduction unit for the state primary special standard of absolute pressure units in the range of $1 \times 10^{-6} - 1 \times 10^3$ Pa. In: *Proceedings of the XII International Scientific and Technical Conference Vacuum equipment, materials and technology*; 11–13 April, 2017; Moscow, Russia. Moscow: OAO NIIVT im. S. A. Vekshinskogo; 2017. p. 67–71. (In Rus.).
31. Chernyshenko A. A. The system of metrological provision of the Russian Federation in the field of measurement of gas flows in a vacuum and its future development. In: *Proceedings of the 28th All-Russian Conference with International Participation Vacuum Technique and Technology – 2021*; 21–24 June 2021; St. Petersburg, Russia. St. Petersburg: SPb GETU LETI; 2021. p. 128–133. (In Rus.).
32. Senatov D. E., Chernyshenko A. A. Universal intelligent transportable standard of modular type for verification and calibration of measuring instruments of low absolute pressures and vacuum. In: *Collection of Reports of the 47th Scientific and Technical Conference of Young Scientists and Specialists of Military Metrologists Actual Tasks of Military Metrology*; 2022. p. 253–257. (In Rus.).
33. Kangi R., Ongun B., Elkatmis A. The new UME primary standard for pressure generation in the range from 9×10^{-4} Pa to 10^3 Pa. *Metrologia*. 2004; 41: 251. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/41/4/005>
34. Kuvandikov R. E., Chernyshenko A. A. Modernization of the hardware and software complex of the national standards service in the area of pressure measurement technology for the calibration of vacuum gauges and development of a calibration simulator. In: *Proceedings of the 28th All-Russian Conference with International Participation Vacuum Technique and Technology – 2021*; 21–24 June 2021; St. Petersburg, Russia. St. Petersburg: SPb GETU LETI; 2021. p. 73–79. (In Rus.).
35. Chernyshenko A. A. Current state and prospects of development of the reference base in the field of measurements of low absolute. In: *Proceedings of the 26th All-Russian Conference with International Participation Vacuum Technique and Technology – 2019*; St. Petersburg: SPb GETU LETI; 2019. p. 59–63. (In Rus.).
36. Chernyshenko A. A. Transformation of the metrological support system in the field of pressure and vacuum measurements. In: *Proceedings of the 27th All-Russian Conference with International Participation Vacuum Technique and Technology – 2020*; 27–29 October 2020; St. Petersburg, Russia. St. Petersburg: SPb GETU LETI; 2020. p. 8–10. (In Rus.).
37. Moldover M. R. Can a pressure standard be based on capacitance measurements? *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. 1998;103(2):167–175.
38. Jousten K., Hendricks J., Barker D., Douglas K., Eckel S., Egan P. et al. Perspectives for a new realization of the Pascal by optical methods. *Metrologia*. 2017;54(6):146–161.
39. Scherschligt J., Fedchak J. A., Barker D. S., Eckel S., Klimov N., Makrides C., Tiesinga E. Development of a new UHV/XHV pressure standard (Cold atom vacuum standard). *Metrologia*. 2017;54(6):125–132.
40. Gaiser C., Fellmuth B., Sabuga W. Primary gas-pressure standard from electrical measurements and thermophysical ab initio calculations. *Nature Physics*. 2020;16:177–180.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ГЭТ 49-2016 Государственный первичный специальный эталон единицы давления для области абсолютных давлений в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} \div 1 \cdot 10^3$ Па / институт хранитель ВНИИМ им. Д.И.Менделеева. Текст: электронный // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: официальный сайт. 2016. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397929>

ГОСТ 8.107-81. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений абсолютного давления в диапазоне от 1×10 в ст. минус 8 до 1×10 в ст. 3 Па = State system for ensuring the uniformity of measurements. State special standard and all-union verification schedule for means measuring absolute pressure within the range of 1×10 in minus 8 degree up to 1×10 in 3 degree Pa: государственный стандарт: утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 января 1981 г. № 322: издание официальное: дата введения 1982.07.01 / разработан Государственным комитетом СССР по стандартам. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. 10 с. Текст: непосредственный.

Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерения абсолютного давления в диапазоне от 10^{-1} до 10^7 Па: приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 06 декабря 2019 г. № 2900.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Александр Александрович Чернышенко – канд. техн. наук, руководитель лаборатории вакуумных измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: vacuum@vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksandr A. Chernyshenko – Cand. Sci. (Eng.), Head of Vacuum Measurement Laboratory, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg
190005, Russia
e-mail: vacuum@vniim.ru

■ РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДСТАВЛЕННЫЙ В РАЗДЕЛЕ ФИФ

Реестр утвержденных типов стандартных образцов предназначен для регистрации стандартных образцов, типы которых утверждены Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии, и представлен в разделе Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений «Утвержденные типы стандартных образцов».

Ведение Федерального информационного фонда, включая предоставление содержащихся в нем документов и сведений, организует Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии.

Ведение раздела Фонда по стандартным образцам состава и свойств веществ и материалов в соответствии с частью 9 статьи 21 Федерального закона от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (далее – Федеральный закон № 102-ФЗ) осуществляет Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

Фонд создается с целью обеспечения потребности граждан, общества и государства в получении объективной и достоверной информации согласно части 1 статьи 20 Федерального закона № 102-ФЗ, используемой в целях защиты жизни и здоровья граждан, охраны окружающей среды, животного и растительного мира, обеспечения обороны и безопасности государства, в том числе экономической безопасности.

СВЕДЕНИЯ О НОВЫХ ТИПАХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

В. В. Суслова

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
e-mail: gosreestr_so@uniim.ru

В этом разделе продолжается публикация сведений о типах стандартных образцов, которые были утверждены Приказами Росстандарта на конец 2021 г. в соответствии с Административным регламентом, в который были внесены изменения согласно Приказу Росстандарта N 1404 от 17.08.2020 г. «О внесении изменений в Административный регламент по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений» (утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 ноября 2018 г. N 2346). Изменения внесены в целях реализации Федерального закона от 27 декабря 2019 г. N 496-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений».

Начиная с 01.01.2021 г. типы стандартных образцов утверждаются Приказами Росстандарта в соответствии с вступившим в силу Приказом Минпромторга России № 2905 от 28 августа 2020 г. «Об утверждении порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, внесения изменений в сведения о них, порядка выдачи сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, формы сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения».

В свободном доступе более подробные сведения об утвержденных типах СО также можно посмотреть в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений на сайте ФГИС Росстандарта – <https://fgis.gost.ru/> в разделе «Утвержденные типы стандартных образцов».

ГСО 11819–2021 СО СОСТАВА ЦЕТИРИЗИНА ДИГИДРОХЛОРИДА (НЦСО-Цетиризин)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции цетиризина дигидрохлорида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит цетиризин дигидрохлорид.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки.

Область применения: здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля цетиризина дигидрохлорида, %

СО представляет собой субстанцию цетиризина дигидрохлорида (2-{4-[(RS)-Фенил(4-хлорфенил)метил]пиперазин-1-ил}этоксигруппированной кислоты дигидрохлорид, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 250 мг во флаконы темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 11820–2021 СО СОСТАВА ЛАКТОЗЫ МОНОГИДРАТА (Лактоза СО УНИИМ)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли лактозы моногидрата как основного компонента в сырье, а также в составе пищевых продуктов, продовольственного сырья и фармацевтических препаратов; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли воды в твердых веществах и материалах; поверки средств измерений массовой доли воды, основанных на использовании термогравиметрического метода и титрования по Карлу Фишеру.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки; контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля; идентификации лактозы моногидрата в веществах и материалах.

Область применения: химическая, фармацевтическая, пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля лактозы моногидрата, %; массовая доля воды, %

СО представляет собой белый кристаллический порошок лактозы моногидрата, расфасованный по (5–10) г в стеклянные флаконы с герметичными крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой, оформленной согласно требованиям ГОСТ Р 8.691-2010, помещается в картонную коробку или запаивается во влагонепроницаемый пакет из полиэтилена.

ГСО 11821–2021 СО СОСТАВА ТЕЛЛУРИДА МЕДИ (СО Те)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли меди, золота, серебра, селена и теллура в теллуриде меди; поверки, испытаний СИ

в целях утверждения типа; испытаний СО состава теллурида меди в целях утверждения типа; установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений (СИ), при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО требованиям методик измерений.

СО может быть использован для других видов метрологического контроля, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %

Материал СО изготовлен на ОАО «Красцветмет» из порошка теллурида меди, полученного от ТОО «Корпорация Казахмыс». СО представляет собой порошок, размером частиц не более 71 мкм, расфасованный массой не менее 50,0 г в полиэтиленовые банки с завинчивающимися крышками, на которые наклеены этикетки.

ГСО 11822–2021 СО СОСТАВА МЕДИ (СО Cu-1)

СО предназначен для установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений (СИ), применяемых при определении состава меди; аттестации методик измерений, применяемых при определении состава меди.

СО могут быть использованы: для контроля точности результатов измерений, выполненных по методикам измерений при определении состава меди, при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО критериям, установленным в методиках измерений; для поверки средств измерений, при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках поверки СИ; для испытаний СИ и СО в целях утверждения типа, при условии соответствия их метрологических и технических характеристик критериям, установленным в программах испытаний СИ и СО в целях утверждения типа; для других видов метрологического контроля, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %

Материал СО изготовлен методом сплавления из меди марки М00 (ГОСТ 859-2014) с введением примесей чистых веществ. Экземпляры СО изготовлены в виде цилиндров высотой от 5 мм до 75 мм, диаметром (40±3) мм или стружки с размером частиц не более 1 мм. СО в виде цилиндров упакованы в полиэтиленовые пакеты, на которые наклеены этикетки. СО в виде стружки расфасованы массой не менее 10 г в полиэтиленовые банки с завинчивающимися крышками, на которые наклеены этикетки.

ГСО 11823–2021 СО ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ (СО ФС-АРН-ПА)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений фракционного состава нефти по ГОСТ 11011-85 и ASTM D2892-20.

СО может применяться для аттестации испытательного оборудования при условии соответствия его метрологических и технических характеристик требованиям, установленным в методиках аттестации испытательного оборудования.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленности.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: температуры начала кипения до 62 °С, %; массовая доля выхода углеводородных фракций, % СО представляет собой очищенную от механических примесей, обессмоленную, стабилизированную нефть, расфасованную в стеклянный флакон с этикеткой, объем материала во флаконе не менее 2 дм³.

ГСО 11824–2021 СО СОСТАВА ИНДАПАМИДА (НЦСО-Индапамид)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции индапамида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит индапамид.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки.

Область применения: здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля индапамида, % СО представляет собой субстанцию индапамида (N-[(2RS)-2-Метил-2,3-дигидро-1H-индол-1-ил]-3-сульфамойл-4-хлорбензамид C₁₆H₁₆ClN₃O₃S), белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 250 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 11825–2021 СО СОСТАВА**ЛЕВОФЛОКСАЦИНА (НЦСО-Левифлоксацин)**

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции левофлоксацина, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит левофлоксацин.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки.

Область применения: здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля левофлоксацина, % СО представляет собой субстанцию левофлоксацина ((3S)-3-Метил-10-(4-метилпиперазин-1-ил)-7-оксо-9-фтор-2,3-дигидро-7H-пиридо [1,2,3-de][1,4]бензоксазин-6-карбоновая кислота гемигидрат, C₁₈H₂₀FN₃O₄ · 1/2 H₂O), светло-желтый кристаллический порошок, расфасованный по 200 мг во флаконы темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой, оформленной согласно требованиям ГОСТ Р 8.691-2010 и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 11826–2021 СО СОСТАВА**ПАРАЦЕТАМОЛА (НЦСО-Парацетамол)**

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции парацетамола, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит парацетамол.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки.

Область применения: здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля парацетамола, % СО представляет собой субстанцию парацетамола (N-(4-Гидроксифенил)ацетамид, C₈H₉NO₂), белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 200 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 11827–2021 СО СОСТАВА ФУРОСЕМИДА (НЦСО-Фуросемид)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции фуросемида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит фуросемид.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки.

Область применения: здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля фуросемида, % СО представляет собой субстанцию фуросемида (5-Сульфамойл-2-[(фуран-2-илметил)амино]-4-хлорбензойная кислота C₁₂H₁₁ClN₂O₂S), белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 200 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 11828–2021 СО СОСТАВА ЦИПРОФЛОКСАЦИНА**ГИДРОХЛОРИДА ГИДРАТА (НЦСО-Ципрофлоксацин)**

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли ципрофлоксацина гидрохлорида в субстанциях, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит ципрофлоксацин гидрохлорид. СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки.

Область применения: здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля ципрофлоксацина гидрохлорида, %

СО представляет собой субстанцию ципрофлоксацина гидрохлорида гидрата (1-циклопропил-6-фтор-1,4-дигидро-4-оксо-7-(1-пиперазин-нил)-3-хинолинкарбоновой кислоты гидрохлорид, C₁₇H₁₉ClFN₃O₃ · H₂O) белый или бледно-желтый кристаллический порошок, расфасованный по 200 мг во флаконы темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 11829–2021/ГСО 11832–2021 СО СТАЛЕЙ ЛЕГИРОВАННЫХ ТИПОВ 12Х1МФ, 20ХГНМ, 38Х2Н2МА, 4Х5МФС (набор ИСО УГ137 – ИСО УГ140)

СО предназначены для аттестации, валидации и верификации методик измерений, контроля точности результатов измерений, установления и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении состава сталей легированных спектральными методами.

СО могут применяться: для поверки средств измерений при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах и методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; для калибровки средств измерений при условии соответствия их метрологических и технических характеристик требованиям методик калибровки; для испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа при условии соответствия их метрологических характеристик требованиям программ испытаний.

Область применения: металлургия, машиностроение, металлообработка, горнодобывающая промышленность.

Способ аттестации – сравнение со стандартным образцом, межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %
Набор ИСО УГ137 – ИСО УГ140 состоит из четырех типов стандартных образцов; Материал СО приготовлен из сталей легированных типов 12Х1МФ, 20ХГНМ, 38Х2Н2МА, 4Х5МФС (ГОСТ 20072-74, ГОСТ 4543-2016, ГОСТ 5950-2000) в виде дисков диаметром (38–45) мм, высотой (22–28) мм (ГОСТ 7565-81, ГОСТ Р ИСО 14284-2009).

ГОСТ 11833-2021 СО МАССОВОЙ ДОЛИ МЕРКАПТАНОВОЙ СЕРЫ В НЕФТЕПРОДУКТАХ (МСН-СХ)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли меркаптановой серы в нефтепродуктах по ГОСТ 17323-71, ГОСТ Р 52030-2003, ГОСТ 32462-2013, ГОСТ Р 56871-2016.

СО может быть использован для: поверки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик поверки; установления и контроля градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки; контроль метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленности.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая доля меркаптановой серы, мг/кг (млн⁻¹), %

СО представляет собой смесь органического серосодержащего соединения с изоктаном, расфасованную в стеклянные или полимерные флаконы, снабженные полиэтиленовыми пробками, завинчивающимися крышками и этикетками. Объем материала во флаконе составляет не менее 20 см³.

ГОСТ 11834-2021 СО СМАЗЫВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА (ССДТ-СХ)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений смазывающей способности дизельного топлива по ГОСТ Р ИСО 12156-1-2006, ГОСТ ISO 12156-1-2012, ISO 12156-1-2018 и ASTM D6079-18.

СО может быть использован для: установления и контроля градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленности.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: скорректированный диаметр пятна износа WS1,4, мкм

Материал СО представляет собой дизельное топливо по ГОСТ 305-2013 марки Л, расфасованное во флакон из темного стекла с уплотнительной пробкой и герметичной крышкой, или в запаянные стеклянные ампулы, или в стеклянные виалы объемом не менее 5 см³.

ГОСТ 11835-2021 СО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ (УСБ-СХ)

СО предназначен для контроля точности (прецизионности) результатов измерений углеводородного состава бензинов согласно ГОСТ 52063-2003, ГОСТ Р 52714-2018, ГОСТ 31872-2019, ГОСТ 32507-2013, ASTM D1319-20a, ASTM D6839-18; аттестации методик измерений; установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

СО может применяться для поверки средств измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик стандартного образца обязательным требованиям, установленным в методиках поверки средств измерений.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленности.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: объемная доля ароматических, олефиновых, n-парафиновых, изопарафиновых и нафтеновых углеводородов, %

Материал СО представляет собой стабилизированный бензин неэтилированный марки Премиум-95 (вид I) по ГОСТ Р 51866-2002, расфасованный в стеклянные или полимерные флаконы с уплотнительной пробкой и завинчивающейся крышкой или в стеклянные виалы, или запаянные в стеклянные ампулы, объемом не менее 2 см³.

ГОСТ 11836-2021 СО ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ФЕРРИТНОЙ ФАЗЫ В АУСЕНИТНЫХ И ФЕРРИТО-АУСЕНИТНЫХ СТАЛЯХ (комплект СФФ-5)

СО предназначены для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений объемной доли ферритной фазы в аустенитных и феррито-аустенитных сталях при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки; установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, реализующих магнитные методы измерений объемной доли ферритной фазы.

СО могут применяться для: поверки средств измерений при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках поверки средств измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических и технических характеристик стандартных образцов требованиям программ испытаний.

Область применения: черная и цветная металлургия, научные исследования, машиностроение, испытания и контроль качества продукции и другие отрасли.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений
Аттестованная характеристика СО: объемная доля ферритной фазы, %
СО изготовлены из аустенитных и феррито-аустенитных сталей в форме цилиндров размерами: диаметр (5,0±0,1) мм; длина (60,0±0,2) мм. Количество образцов в комплекте 10 экземпляров. На торце каждого стандартного образца из комплекта нанесена

маркировка. Комплект упакован в футляр из немагнитного материала с этикеткой. Упаковка обеспечивает защиту от ударов и механических повреждений каждого экземпляра.

ГСО 11837-2021 СО ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ФЕРРИТНОЙ ФАЗЫ В АУСТЕНИТНЫХ И ФЕРРИТО-АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ (комплект СФФ-7)

СО предназначены для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений объемной доли ферритной фазы в аустенитных и феррито-аустенитных сталях при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки; установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, реализующих магнитные методы измерений объемной доли ферритной фазы.

СО могут применяться для: проверки средств измерений при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках проверки средств измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических и технических характеристик стандартных образцов требованиям программ испытаний.

Область применения: черная и цветная металлургия, научные исследования, машиностроение, испытания и контроль качества продукции и другие отрасли.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений
Аттестованная характеристика СО: объемная доля ферритной фазы, % СО изготовлены из аустенитных и феррито-аустенитных сталей в форме цилиндров размерами: диаметр $(7,0 \pm 0,1)$ мм; длина $(60,0 \pm 0,2)$ мм. Количество образцов в комплекте 10 экземпляров. На торце каждого стандартного образца из комплекта нанесена маркировка. Комплект упакован в футляр из немагнитного материала с этикеткой. Упаковка обеспечивает защиту от ударов и механических повреждений каждого экземпляра.

ГСО 11838-2021 СО ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ФЕРРИТНОЙ ФАЗЫ В АУСТЕНИТНЫХ И ФЕРРИТО-АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЯХ (комплект СФФ-П)

СО предназначены для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений объемной доли ферритной фазы в аустенитных и феррито-аустенитных сталях при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки; установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, реализующих магнитные методы измерений объемной доли ферритной фазы.

СО могут применяться для: проверки средств измерений при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках проверки средств измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических и технических характеристик стандартных образцов требованиям программ испытаний.

Область применения: черная и цветная металлургия, научные исследования, машиностроение, испытания и контроль качества продукции и другие отрасли.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений
Аттестованная характеристика СО: объемная доля ферритной фазы, % СО изготовлены из аустенитных и феррито-аустенитных сталей в форме прямоугольных параллелепипедов размерами: длина от 50 до 61 мм; ширина от 10 до 36 мм; толщина от 7 до 13 мм. Количество образцов

в комплекте 10 экземпляров. На торце каждого стандартного образца из комплекта нанесена маркировка. Комплект упакован в футляр из немагнитного материала с этикеткой. Упаковка обеспечивает защиту от ударов и механических повреждений каждого экземпляра.

ГСО 11839-2021/ГСО 11843-2021 СО СОСТАВА МОНО-И ДИСАХАРИДОВ (набор УГЛЕВОДЫ СО УНИИМ)

СО предназначены для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли моно- или дисахаридов как основных компонентов в сырье, так и в составе пищевых продуктов, продовольственного сырья и фармацевтических препаратов.

СО могут использоваться для: проверки средств измерений при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах и методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках проверки средств измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартных образцов требованиям методик калибровки; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартных образцов требованиям методик измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик стандартных образцов требованиям процедур метрологического контроля; идентификации моно- или дисахаридов в веществах и материалах.

Область применения: химическая, фармацевтическая, пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений
Аттестованная характеристика СО: массовая доля основного вещества, % Материалы СО представляют собой белые кристаллические порошки моно- или дисахаридов, расфасованные по $(2-10)$ г по требованию заказчиков в стеклянные флаконы с герметичными крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой, помещается в картонную коробку или запаивается во влагонепроницаемый пакет из полиэтилена. Количество типов в наборе – 5.

ГСО 11844-2021/ГСО 11852-2021 СО СОСТАВА НИКЕЛЯ (набор VSN2.2)

СО предназначены для установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений и аттестации методик измерений, применяемых при определении состава никеля первичного марок Н-0, Н-1Ау, Н-1у, Н-1, Н-2 (ГОСТ 849-2018); никеля полуфабрикатного марок НП1, НП2, НП3, НП4, НПА1, НПА2, НПАН (ГОСТ 492-2006) спектральными и химическими методами анализа.

Стандартные образцы (СО) могут применяться: для проверки средств измерений при условии соответствия СО обязательным требованиям, установленным в методиках проверки средств измерений; для контроля точности результатов измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО критериям, установленным в методиках измерений; для испытаний СИ и СО в целях утверждения типа, при условии соответствия их метрологических и технических характеристик критериям, установленным в программах испытаний СИ и СО в целях утверждения типа; для других видов метрологического контроля, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, % Материал СО изготовлен методом плавления из никеля электролитического и никеля первичного марки Н-1у (ГОСТ 849-2018)

с введением примесей в виде двойных лигатур на основе никеля или чистых металлов. СО представляет собой пластину длиной (35±5) мм, шириной (35±5) мм и высотой (15±10) мм или стружку толщиной (0,1–0,5) мм. СО в виде пластин упакованы в полиэтиленовые пакеты или коробки, снабженные этикеткой и обеспечивающие сохранность при транспортировке. На нерабочей поверхности каждой пластины выбит индекс экземпляра СО. Стружка массой не менее 50 г расфасована в полиэтиленовые пакеты или коробки, на которые наклеены этикетки. Количество типов СО в наборе – 9.

ГСО 11853–2021 СО ОБЩЕЙ, КАРБОНАТНОЙ И СВОБОДНОЙ ЩЕЛОЧНОСТИ ВОДЫ, МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАРБОНАТ- И ГИДРОКАРБОНАТ-ИОНОВ (СО ОСЩ-ПА)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений общей, карбонатной и свободной щелочности, массовой концентрации карбонат- и гидрокарбонат-ионов по ПНД Ф 14.1:2.3:4.245–2007, ПНД Ф 16.2:2.3:3.31–02, ПНД Ф 14.1:2.3:4.242–2007, ПНД Ф 14.1:2.3:99–97, ГОСТ 31957–2012, РД 52.10.743–2020, РД 52.24.493–2020, РД 34.37.523.7–88, РД 52.24.524–2009, РД 34.50.503.3–93, ФР.1.31.2009.06531, ФР.1.31.2000.00140, ФР.1.31.2000.00141, ISO 9963–1:1994, ASTM D1067–16, ASTM D3875–15, ISO 22719:2008.

СО может применяться: для поверки средств измерений при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках поверки средств измерений; для калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках калибровки средств измерений; для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений.

Область применения: охрана окружающей среды, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая промышленности.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: общая щелочность, ммоль/дм³; карбонатная щелочность, ммоль/дм³; свободная щелочность, ммоль/дм³; массовая концентрация карбонат-ионов, мг/дм³; массовая концентрация гидрокарбонат-ионов, мг/дм³

СО представляет собой водный раствор натрия углекислого и натрия углекислого кислого, разлитый в стеклянную ампулу либо стеклянный или полимерный флакон, закрытый полиэтиленовой пробкой с плотно завинчивающейся крышечкой, на которые наклеена этикетка, объем материала в ампуле не менее 5 см³, 15 см³, объем материала во флаконе не менее 5 см³, 15 см³, 50 см³, 100 см³ и 250 см³.

ГСО 11854–2021 СО МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛИ МАРКИ 20

СО предназначен для контроля точности результатов измерений механических свойств (временного сопротивления (предела прочности) и предела текучести физического) при статическом испытании металлов на растяжение; аттестации и валидации методик измерений механических свойств (временного сопротивления (предела прочности) и предела текучести физического) при статическом испытании металлов на растяжение; калибровки средств измерений механических свойств (временного сопротивления (предела прочности), предела текучести физического) при статическом испытании металлов на растяжение; тестирования и проверки данных и информации разрывных машин; другие виды метрологического контроля.

Область применения: металлургия, машиностроение, обязательная сертификация продукции, государственный метрологический надзор.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: напряжение сигма в (временное сопротивление, предел прочности) при статическом испытании на растяжение МПа, Н/мм²; напряжение сигма т (предел текучести физический) при статическом испытании на растяжение МПа, Н/мм²

СО представляет собой мерную заготовку проката сортового стального горячекатаного круглого сечения по ГОСТ 2590–2006 из стали марки 20 по ГОСТ 1050–2013, размером (18х300) мм. Экземпляр СО помещен в полиэтиленовый пакет с этикеткой.

ГСО 11855–2021/ГСО 11858–2021 СО СОСТАВА РАСТВОРА БЕРИЛЛИЯ (набор Ве)

СО предназначены для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации бериллия; калибровки и поверки средств измерений; аттестации эталонов единиц величин; контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа; другие виды метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: научные исследования, химическая, пищевая промышленность, черная и цветная металлургия, охрана окружающей среды.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля бериллия, мг/кг; массовая концентрация бериллия, мг/дм³

СО представляет собой раствор металлического бериллия или его соединений (с массовой долей основного компонента не менее 99,7 %) в смеси кислот. СО расфасован в полимерные бутылки номинальным объемом (30; 60; 100; 125) см³ с этикеткой. Количество типов СО в наборе – 4.

ГСО 11859–2021 СО ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ (ПЛЖ-690-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений плотности жидкости; установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений. СО может быть использован для: калибровки средств измерений плотности жидкости при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки; поверки средств измерений плотности жидкости, при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений плотности жидкости при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленности.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: плотность, кг/м³

СО представляет собой индивидуальное органическое вещество, расфасованное в стеклянные или полимерные флаконы с завинчивающейся крышечкой, с этикеткой; объем материала во флаконе не менее 50 см³.

ГСО 11860–2021 СО ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ (ПЛЖ-730-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений плотности жидкости; установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений. СО может быть использован для: калибровки средств измерений плотности жидкости при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки; поверки средств измерений плотности жидкости, при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных

