

Разработка стандартных образцов состава растворов пропиловых спиртов

И. А. Питерских¹, С. В. Вихрова¹, Н. Г. Ковалева², Т. О. Баринская³

¹Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва, Российская Федерация, e-mail: piterskikh@vniims.ru, svikhrova@vniims.ru

²ООО «ЭКРОСХИМ», Санкт-Петербург, Российская Федерация, e-mail: kovaleva@ecohim.ru

³Московский научно-практический центр наркологии Департамента здравоохранения Москвы, Москва, Российская Федерация, e-mail: barto1605@yahoo.com

Стандартные образцы состава растворов пропанола-1 (ГСО 11383-2019) и пропанола-2 (ГСО 11384-2019) разработаны для оценки и контроля показателей качества референтной методики измерений массовой концентрации токсикантов (спиртов) в биологических объектах (моче, крови) и воде. Изучены два способа установления значения аттестуемой характеристики стандартного образца – массовой концентрации соответственно пропанола-1 или пропанола-2. Результаты, полученные по расчётно-экспериментальной процедуре приготовления и методом сравнения с эталоном, совпали в пределах погрешности.

Ключевые слова: стандартные образцы, пропанол-1, пропанол-2, аттестованное значение, прослеживаемость, процедура приготовления, эталон сравнения.

Введение. Ключевая роль стандартных образцов (СО) состава веществ и материалов в обеспечении единства и достоверности физико-химических измерений является несомненной. Вопросами, связанными с разработкой и применением СО, занимаются более 25 международных организаций на всех континентах [1]. В России интенсивная разработка СО началась с 1980-х гг. [2–5]. В настоящее время в Государственном реестре числятся около девяти тысяч действующих типов СО, однако среди них только около 220 типов СО состава растворов органических веществ, при этом две трети из них разработаны до 2000 г. Это катастрофически маленькая номенклатура и печальная тенденция с учетом того, что СО состава чистых веществ и СО состава растворов являются наиболее универсальными по применению, а число токсичных органических веществ, содержащихся в продуктах питания и окружающей среде, в сотни раз больше, чем неорганических. Одной из многих причин сложившейся ситуации является, конечно, сложность разработки и изготовления таких СО [3–7].

Вопрос о разработке СО состава водных растворов пропанола-1 и пропанола-2 (СО-1, СО-2) возник при разработке референтной методики измерений массовой концентрации токсикантов (спиртов) в биологических объектах [8, 9]. Такие СО, необходимые для градуировки хроматографов, аттестации методики измерений и контроля погрешности результатов измерений, в Российской Федерации на момент разработки методики не выпускались.

Постановка задачи. Аттестуемой характеристикой указанных СО является массовая концентрация определяемого компонента, в данном случае пропилового и изопропилового

спиртов. Относительная погрешность результатов измерения массовой концентрации этих спиртов в воде, моче и крови в основном диапазоне измерений методики не превышает 6 % (Свидетельство об аттестации референтной методики измерений № 205-12/RA.RU.311787/2019), следовательно, относительная погрешность аттестованных значений не должна превышать 2 %. В лабораторных условиях достаточно трудно приготовить небольшие объёмы растворов с такой погрешностью даже из СО состава чистых веществ, учитывая их высокую летучесть и фазовое состояние. Таким образом, возникла необходимость разработать СО состава водных растворов пропиловых спиртов со следующими метрологическими характеристиками: аттестуемая характеристика – массовая концентрация пропанола-1 или пропанола-2; интервал допускаемых аттестованных значений 3,5–4,5 г/дм³; границы допускаемого значения относительной погрешности аттестованного значения СО ± 1 % (при доверительной вероятности $P = 0,95$).

Основной задачей при установлении аттестованного значения является соблюдение условий прослеживаемости, т. е. соотнесение значения аттестуемой характеристики СО с принятыми реперами и оценивание вклада от неопределённостей этих реперов в неопределённость, обусловленную характеристикой материала СО, согласно МИ 3174-2009 «ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Установление прослеживаемости аттестованных значений».

Цели настоящей работы:

разработка и изготовление первых партий вышеуказанных СО с метрологическими характеристиками, соответствующими нормированным значениям;

Таблица 1

Характеристики градуировочных смесей

Вещество	m , г	Q_{mk} , %	Пропанол-1		Пропанол-2	
			$\bar{K}_m$	$S_{\bar{K}_m}^{OTH}$, %	$\bar{K}_m$	$S_{\bar{K}_m}^{OTH}$, %
Ацетон	4,4234	14,650	0,68	0,8	0,85	0,4
Метанол	4,3721	14,480	1,45	0,6	1,79	0,3
МЭК	4,3326	14,349	0,64	0,4	0,80	0,9
Пропанол-2	4,2304	14,011	0,81	0,9	1,00	-
Этанол	4,1592	13,775	1,24	0,4	1,54	0,2
Бутанол-2	4,3772	14,497	0,80	0,4	1,00	1,4
Пропанол-1	4,2986	14,237	1,00	-	1,25	0,5
Смесь	30,1935	100,000	-	-	-	-

сравнение двух методов установления аттестованных значений СО: расчётно-экспериментального метода по процедуре приготовления и метода передачи единиц измерений от эталонов сравнения.

Определение метрологических характеристик СО по процедуре приготовления. Метрологические характеристики растворов органических веществ из-за отсутствия эталонов сравнения чаще всего устанавливают именно расчётно-экспериментальным методом по процедуре приготовления [10]. Прослеживаемость аттестованных значений в этом случае обеспечивается использованием поверенных средств измерений (СИ), мер вместимости и исходного вещества с установленными метрологическими характеристиками. Метрологические характеристики исходного вещества (при их отсутствии) следует устанавливать в соответствии с РМГ 55-2003 «ГСИ. Стандартные образцы состава органических веществ. Методы аттестации. Основные положения». Этот документ распространяется на СО состава чистых органических веществ (за исключением полимеров и сложных природных соединений некоторых классов), находящихся в конденсированном состоянии и содержащих не менее 98 % основного компонента. В РМГ 55-2003 наряду с прямым методом (непосредственные измерения содержания основного вещества) рекомендовано использовать косвенный метод, основанный на измерениях содержания примесей и последующем вычислении содержания основного компонента.

Для реализации первого метода была разработана и аттестована методика измерений массовой доли каждой примеси легколетучих спиртов и кетонов в метаноле, этаноле, пропанол-1, пропанол-2, бутаноле-2, ацетоне и метилэтилкетоне газохроматографическим методом ЭК 045-2019 (Свидетельство об аттестации методики измерений № 205-13/RA.RU.311787/2019, выдано ВНИИМС), порядковый номер регистрации в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений ФР.1.31.2019.34921. Массовые доли примесей в метаноле, этаноле, пропанол-1, пропанол-2, бутаноле-2, ацетоне и метилэтилкетоне (МЭК) измеряют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) методом внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта может быть использовано любое вещество из перечисленных выше, кроме веществ-примесей. При обработке результатов измерений учитывают экспериментально установленные коэффициенты чувствительности ПИД к различным примесям (спиртам и кетонам) по отношению к внутреннему стандарту. Примесные компоненты идентифицируют по относительным временам удерживания и данным хромато-масс-спектрометрического анализа.

Для определения градуировочных коэффициентов приготовили две градуировочные смеси приблизительно одинакового состава. На рис. 1 приведена хроматограмма градуировочной смеси семи веществ (ацетона, метанола, МЭК, пропанола-1, пропанола-2, этанола, бутанола-2). В табл. 1

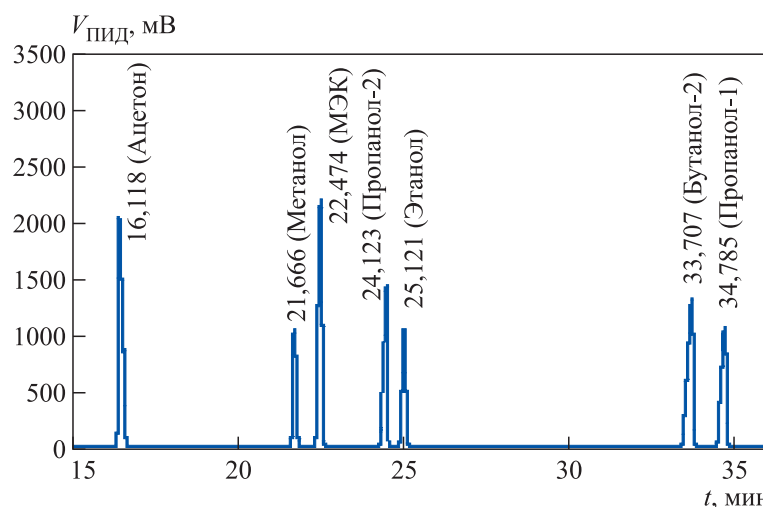


Рис. 1. Хроматограмма градуировочной смеси ацетона, метанола, МЭК, пропанола-1, пропанола-2, этанола, бутанола-2

Fig. 1. Chromatogram of the calibration mixture of acetone, methanol, MEK, propanol-1, propanol-2, ethanol, butanol-2

указаны состав градуировочной смеси и результаты определения относительных градуировочных коэффициентов $\bar{K}_m$.

Хроматограммы обработаны с помощью автоматизированной системы по следующему алгоритму:

вычисляют результат единичного определения коэффициента чувствительности ПИД для каждого определяемого вещества по отношению к внутреннему стандарту:

$$K_{mkn} = (Q_{mk}/Q_{ст k})(A_{ст kn}/A_{mkn}), \quad (1)$$

где Q_{mk} — массовая доля m -го вещества в k -й градуировочной смеси; $Q_{ст k}$ — массовая доля внутреннего стандарта (пропанола-1 или пропанола-2) в k -й градуировочной смеси;

A_{mkn} , $A_{ст kn}$ – площади пиков соответственно определяемого вещества и внутреннего стандарта на n -й хроматограмме в k -й градуировочной смеси;

рассчитывают среднее значение из пяти ($N=5$) относительного коэффициента чувствительности для каждого определяемого вещества в каждой градуировочной смеси:

$$\bar{K}_{mk} = \frac{1}{5} \sum_{n=1}^5 K_{mkn}; \quad (2)$$

вычисляют среднее квадратическое отклонение (СКО) среднего результата измерений $\bar{K}_{mk}$ для каждой k -й градуировочной смеси:

$$S_{K_{mk}} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^5 (K_{mkn} - \bar{K}_{mk})^2}{(N-1)}}; \quad (3)$$

проверяют гипотезу о равнорасеянности полученных групп результатов измерений (однородности дисперсий) по критерию Фишера:

$$F = S_1^2 / S_2^2. \quad (4)$$

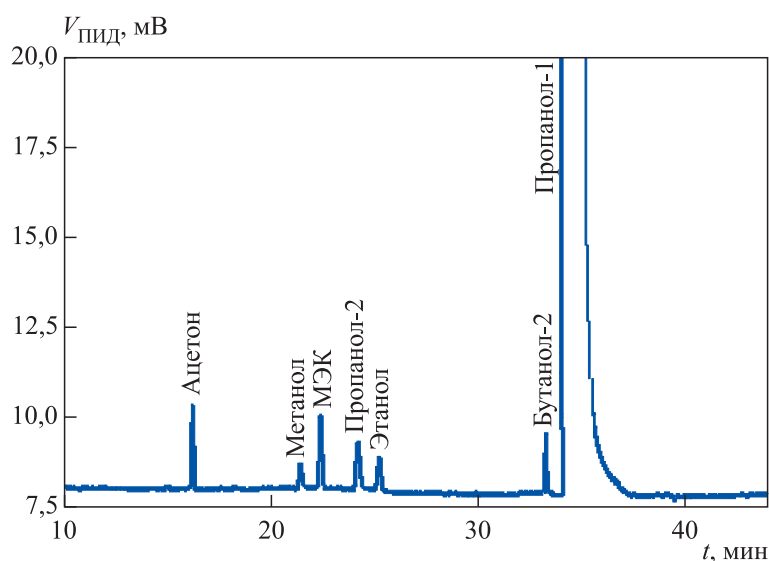


Рис. 2. Хроматограмма искусственной смеси пропанола-1 с массовой долей каждой примеси 0,01 %

Fig. 2. Chromatogram of an artificial mixture of propanol-1 with a mass fraction of each impurity 0,01 %

Таблица 2

Метрологические характеристики методики ЭК 045-2019

Диапазон измерений Q_{mk} , %	$\pm \delta$, %, ($P=0,95$)	$\sigma_r^{\text{отн}}$, %	$S^{\text{отн}}$, %	$CR_{0,95}(10)$, %
От 0,01 до 0,10 включ.	30	5	1,6	22
Св. 0,10 до 0,30 включ.	20	3	0,9	13
Св. 0,30 до 0,50 включ.	10	3	0,9	13

При $n_1=n_2=5$ табличное значение критерия Фишера $F_m=6,39$ [11]. Если результаты измерений признаны равнорасеянными, т. е. $F \leq F_T$, то среднее значение коэффициента чувствительности, СКО и относительное СКО рассчитывают по формулам соответственно:

$$\bar{K}_m = \sum_{k=1}^2 K_{km} / 2; \quad (5)$$

$$S_{\bar{K}_m} = \sum_{k=1}^2 S_{km} / 2; \quad (6)$$

$$S_{\bar{K}_m}^{\text{отн}} = S_{\bar{K}_m} / \bar{K}_m \cdot 100. \quad (7)$$

Условия хроматографирования:

колонок хроматографическая кварцевая капиллярная CP-WAX 52 CB длиной 60 м, диаметром 0,32 мм, толщиной слоя 1,2 мкм;

газ-носитель – азот, расход через колонку 1 мл/мин, сброс 50 мл/мин, поддув в детектор 30 мл/мин; водород 30 мл/мин; воздух 300 мл/мин; температура термостата колонок поддерживается равной 60 °С в течение 25 мин; подъём температуры до 150 °С со скоростью 5 °С/мин, температура испарителя 140 °С, температура детектора 150 °С;

объём вводимой пробы 1,0 мкл.

Для установления показателей качества разработанной методики в соответствии с РМГ 61-2010 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки» был приготовлен набор образцов для оценки (ОО), состоящий из пяти искусственных смесей пропанола-1 и пропанола-2 с другими примесными компонентами во всём диапазоне измерений (массовая доля каждой примеси 0,01–0,50 %). Для приготовления смесей использовали высокочистые вещества (Merk, Германия). На рис. 2 представлена хроматограмма одной искусственной смеси пропанола-1 со спиртами и кетонами. Как и предполагалось, максимальные относительные погрешности соответствуют самым летучим из использованных веществ: ацетону и метанолу. Эти значения погрешностей и их составляющих были распространены на результаты измерений содержания всех остальных компонентов. Метрологические характеристики методики представлены в табл. 2, где $\pm \delta$ – границы относительной погрешности результатов измерений при доверительной вероятности 0,95; $\sigma_r^{\text{отн}}$ – показатель (относительное СКО) повторяемости; $S^{\text{отн}}$ – относительное СКО среднего значения; $CR_{0,95}(10)$ – критический диапазон (относительное значение допускаемого расхождения между максимальным и минимальным значением результатов измерений); диапазоны измерений массовой доли относятся ко всем примесным компонентам смеси.

Затем для определения массовой доли примесей в пропанол-1 и пропанол-2 приготавливали смеси пропанола-1 и пропанола-2 с внутренним стандартом, в качестве которого в первом случае использовали пропанол-2, а во втором – пропанол-1. Приготовленные смеси проанализировали в соответствии с методикой измерений ЭК 045-2019 в тех же условиях. На хроматограмме пропанола-1 (рис. 3, а) обнаружено две примеси: бутанола-2 и неидентифицированного вещества, а на хроматограмме пропанола-2 обнаружена только одна неидентифицированная примесь. Пример хроматограммы пропанола-1 с внутренним стандартом приведен на рис. 3, б.

Результат единичного измерения массовой доли (X_{mn} , %) m -го примесного компонента на n -й хроматограмме рассчитывали по формуле

$$X_{mn} = A_{mn} \bar{K}_{m1} C_{ст} / A_{ст n}, \quad (8)$$

где A_{mn} , $A_{ст n}$ – площади хроматографических пиков соответственно примесного m -го компонента и внутреннего стандарта на n -й хроматограмме; $\bar{K}_{m1}$ – среднее значение коэффициента чувствительности ПИД к соответствующему примесному m -му компоненту относительно внутреннего стандарта из табл. 1 (для не идентифицированных примесей приняли $\bar{K}_{m1}=1$); $C_{ст}$ – массовая доля внутреннего стандарта.

Площади пиков внутреннего стандарта и примесей, а также рассчитанные значения массовой доли X_{mn} каждой примеси в пропанол-1 и пропанол-2 приведены в табл. 3, 4, где t_R – время удерживания; N_{xp} – номер хроматограммы.

Согласно табл. 3 содержание неидентифицированной примеси в пропанол-1 меньше нижней границы диапазона измерений методики ЭК 045-2019, массовая доля бутанола-2 в пропанол-1 составляет $0,020 \pm 0,006$ % при $P=0,95$. В соответствии с РМГ 55-2003 массовая доля основного компонента составляет 99,9 %, а погрешность массовой доли основного компонента с вероятностью 0,95 не превышает $\pm 0,1$ %. Согласно табл. 4 массовая доля неидентифицированной примеси в пропанол-2 менее нижней границы диапазона измерений методики ЭК 045-2019, в соответствии с РМГ 55-2003 содержание основного компонента (массовая доля) находится в диапазоне 99,9–100,0 %, а погрешность массовой доли основного компонента с вероятностью 0,95 составляет $\pm 0,1$ %.

Для изготовления партий СО-1 и СО-2 из пропанола-1 и пропанола-2, соответственно, была разработана методика, которая регламентирует весь технологический процесс изготовления СО: требования к исходным веществам; подготовку исходных веществ; анализ, условия хранения, процедуру приготовления и аттестации СО; фасовку, упаковку, транспортирование и хранение СО.

Аттестуемая характеристика СО нормирована диапазоном значений массовой концентрации. Это связано с тем,

Таблица 3

Результаты анализа пропанола-1

N_{xp}	Пропанол-2 ($t_R = 25,4$ мин)	Бутанол-2 ($t_R = 34,37$ мин)		Неидентифицированное вещество ($t_R = 39,06$ мин)	
	$A_{ст n}$	A_{mn}	X_{mn} , %	A_{mn}	X_{mn} , %
1	109,359	23,536	0,0209	6,381	0,0057
2	119,118	25,818	0,0211	6,933	0,0057
3	112,888	22,405	0,0193	6,896	0,0059
4	126,258	24,104	0,0186	7,296	0,0056
5	112,640	24,242	0,0209	6,572	0,0057
6	117,927	25,560	0,0211	6,864	0,0057
7	117,404	23,301	0,0193	7,172	0,0059
8	123,733	23,622	0,0186	7,350	0,0058
9	115,544	25,043	0,0211	6,725	0,0057
10	113,733	24,477	0,0209	6,736	0,0058
Среднее значение $\bar{X}_{mn}$			0,0200	–	0,0057
Относительное расхождение R максимального и минимального результатов измерений			13	–	5

Таблица 4

Результаты анализа пропанола-2

N_{xp}	Пропанол-1 ($t_R = 34,39$ мин)	Неидентифицированное вещество ($t_R = 33,35$ мин)	
	$A_{ст n}$	A_{mn}	X_{mn} , %
1	197,100	15,893	0,0082
2	254,956	20,271	0,0080
3	220,916	17,477	0,0080
4	196,013	15,824	0,0082
5	189,757	15,194	0,0081
6	234,560	18,649	0,0080
7	197,347	15,802	0,0081
8	203,013	16,370	0,0082
9	231,962	18,351	0,0080
10	215,795	17,157	0,0080
Среднее значение $\bar{X}_{mn}$			0,0081

что в отличие от твёрдых веществ, сложно взять навеску определённой массы легколетучего жидкого вещества. Однако для градуировки крайне неудобно использовать растворы с массовой

концентрацией, значение которой является не целым числом, а выражается несколькими значащими цифрами. Поэтому при приготовлении СО-1, СО-2 с целью получения аттестованного значения, равного 4,0 г/дм³, применены дозаторы (ООО «ЭКРОСХИМ», Россия), которые позволяют дозировать жидкое вещество до нужной массы. Оптимальная процедура приготовления СО была выбрана по результатам анализа растворов, приготовленных тремя способами, путём варьирования навесок и объёмов мерных колб.

Массу m навески пропанола-1 или пропанола-2 рассчитывают по формуле

$$m = CV/A \cdot 100, \quad (9)$$

где $C = 4$ г/дм³ – массовая концентрация пропанола-1 или пропанола-2 в растворе; V – объём раствора; $A = 99,9$ % – массовая доля основного вещества в пропаноле-1 или пропаноле-2.

Доверительные границы относительной погрешности δ действительного значения массовой концентрации пропанола-1 (пропанола-2) в приготовленных растворах рассчитаны по формуле

$$\delta = 110 \sqrt{2(\Delta m/m)^2 + (\Delta A/A)^2 + (\beta/C)^2 + (\Delta V/V)^2}, \quad (10)$$

где $\Delta m = 0,00025$ г – погрешность весов, используемых для взвешивания навески; $m = 2,00200$ г – масса навески пропанола-1 (пропанола-2); $\Delta A = 0,1$ % – погрешность массовой доли основного вещества в пропаноле-1 или пропаноле-2; $\beta = 0,01$ г/дм³ – предел обнаружения пропанола-1 или пропанола-2 в воде, рассчитанный, как $3\sigma_R$ (σ_R – показатель воспроизводимости референтной методики); $V = 500$ см³ – объём мерной колбы; $\Delta V = 0,5$ см³ – погрешность мерной колбы.

Полученное значение относительной погрешности $\delta = \pm 0,5$ % показывает, что при соблюдении всех регламентированных условий данная методика обеспечивает выпуск партий СО-1 и СО-2 с метрологическими характеристиками, действительные значения которых соответствуют значениям, нормированным в техническом задании.

Определение метрологических характеристик СО с помощью эталонов сравнения.

Для реализации второго метода использованы эталоны сравнения пропанола-1 (Хд 2.840.029-12/СЗН8О-1-2018 и пропанола-2 (Хд 2.840.029-13/СЗН8О-2-2018), изготовленные и аттестованные во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Метрологические характеристики эталонов сравнения (табл. 5, где расширенная неопределённость U аттестованного значения массовой доли A соответствует границам суммарной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$) установлены методом косвенных измерений (в соответствии с РМГ 55-2003) с применением Государственного первичного эталона (ГЭТ 208-2014) 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 [12].

Прослеживаемость аттестованных значений СО-1 и СО-2 к ГЭТ 208-2014 была установлена в соответствии с МИ 3174-2009 с использованием метода градуировки по двум стандартным образцам с разными аттестованными значениями массовой доли. Для этого из эталонов сравнения были приготовлены растворы (ЭР) с массовой концентрацией пропанола-1 или пропанола-2 в воде 3 и 5 г/дм³, соответственно по процедуре приготовления, аналогичной процедуре приготовления СО-1 и СО-2. Метрологические характеристики вычислены по формулам (9), (10), относительная погрешность массовой концентрации растворов, приготовленных из эталонов сравнения (ЭР), не превышает $\pm 0,2$ %.

Анализ ЭР и аттестуемых СО-1 и СО-2, приготовленных тремя способами, выполняли на газовом хроматографе

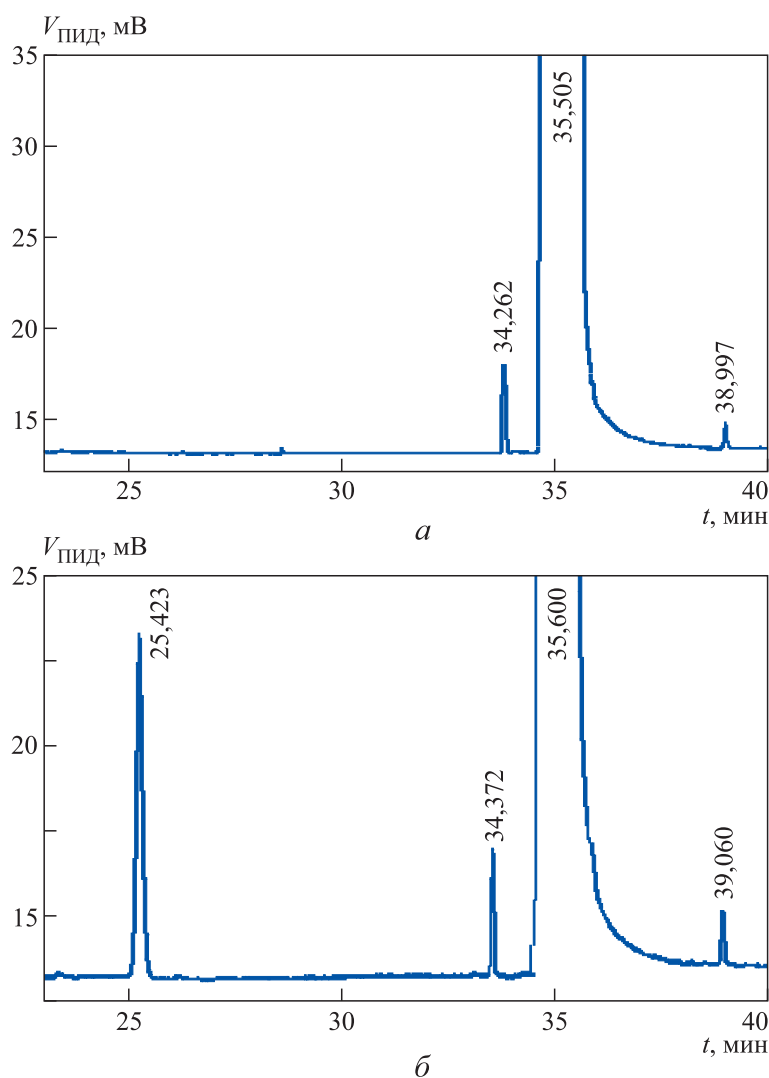


Рис. 3. Хроматограммы пропанола-1 без внутреннего стандарта (а) и с внутренним стандартом (б)

Fig. 3. Propanol-1 chromatograms without internal standard (a) and with internal standard (b)

с двумя ПИД и двумя хроматографическими капиллярными колонками, имеющими разную полярность жидкой фазы. Для ввода проб методом равновесной паровой фазы с термостатированием использовали автоматический парофазный пробоотборник. Условия анализа: объём вводимой газовой фазы (объём петли) 1 см³; температура инжектора 110 °С; температура термостата колонок 40 °С; температура детектора 250 °С; расход газа-носителя (азот) 6,6–6,7 см³/мин; время анализа 4 мин.

Каждый из растворов вводили попеременно в хроматограф по 10 раз при указанных условиях. Выходные сигналы (площади хроматографических пиков, рА·с) на хроматограммах ЭР и аттестуемых СО-1 и СО-2 обрабатывали в соответствии с алгоритмом 8.3 МИ 3174-2009. Полученные значения метрологических характеристик СО состава растворов пропанола-1 (СО-1) и пропанола-2 (СО-2) представлены в табл. 6, где СП – способ приготовления; $S_{cp\ 9}$ – стандартное отклонение среднего отношения выходных сигналов; U_{prec} , U_{tr} – стандартные неопределённости, обусловленные прецизионностью и используемыми реперами, соответственно; $U_{c, char}$ – суммарная стандартная неопределённость от характеристики.

Анализ результатов. Значения аттестуемой характеристики СО, установленные по процедуре приготовления и сравнением с эталонами, практически совпали в пределах погрешности. Погрешность СО-2 несколько выше, чем погрешность СО-1, что может быть обусловлено более высокой летучестью пропанола-2 по сравнению с пропанолом-1 (температура кипения пропанола-2 составляет 82,4 °С, что на 15 °С ниже температуры кипения пропанола-1). Отметим, что при установлении аттестованных значений СО расчётно-экспериментальным методом по процедуре приготовления необходимо учитывать все свойства используемых веществ.

Однородность СО-1 и СО-2 как растворов является очевидной и не исследовалась. Стабильность не изучалась. Установлен минимальный срок годности 1 год, соответствующий срокам годности аналогичных СО состава растворов метанола и этанола.

Заключение. Разработанная методика приготовления обеспечивает изготовление СО с метрологическими характеристиками, соответствующими нормированным в техническом задании, что позволит выпускать следующие партии СО. Корректное использование расчётно-экспериментальной процедуры приготовления позволяет получить аттестованные значения СО с такой же точностью, как и при использовании эталонов сравнения. Разработанные СО-1 и СО-2 внесены в Государственный реестр утверждённых типов СО: СО состава раствора пропанола-1 № 11383-2019; СО состава раствора пропанола-2 № 11384-2019.

Таблица 5

Метрологические характеристики эталонов сравнения

Эталон сравнения	Аттестованная характеристика	A, %	U (k=2), %
Хд 2.840.029-12/СЗН8О-1-2018	Массовая доля пропанола-1	99,72	0,02
Хд 2.840.029-13/СЗН8О-2-2018	Массовая доля пропанола-2	99,856	0,002

Таблица 6

Метрологические характеристики СО-1 и СО-2

Колонка	СО	СП	$S_{cp\ 9}$, г/дм ³	U_{prec} , г/дм ³	U_{tr} , г/дм ³	$U_{c, char}$, г/дм ³	$U_{c, char}$, %
А	СО-1	1	0,0177	0,0355	0,0078	0,0363	0,91
		2	0,0141	0,0281	0,0078	0,0292	0,73
		3	0,0117	0,0235	0,0078	0,0248	0,62
	СО-2	1	0,0137	0,0274	0,0077	0,0285	0,71
		2	0,0125	0,0251	0,0077	0,0262	0,66
		3	0,0164	0,0328	0,0078	0,0337	0,84
В	СО-1	1	0,0177	0,0355	0,0078	0,0363	0,91
		2	0,0140	0,0280	0,0078	0,0291	0,73
		3	0,0118	0,0236	0,0078	0,0248	0,62
	СО-2	1	0,0137	0,0273	0,0077	0,0284	0,71
		2	0,0126	0,0251	0,0077	0,0263	0,66
		3	0,0164	0,0328	0,0077	0,0337	0,84

Список литературы

- Осинцева Е. В., Медведевских С. В., Кремлева О. Н., Студенок В. В., Анфилатова О. В., Баратова Н. С. Мировые тенденции в области стандартных образцов и концепция развития Государственной службы стандартных образцов (Часть I) // Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 6–26.
- Питерских И. А. Обеспечение прослеживаемости при выборе средств поверки для СИ физико-химического состава и свойств // Главный метролог. 2007. № 5. С. 26–28.
- Питерских И. А. Методы аттестации СО органических токсикантов // Измерительная техника. 1998. № 11. С. 68–71.
- Питерских И. А., Добровинский И. Е. Нормативное обеспечение разработки стандартных образцов состава чистых органических веществ // Измерительная техника. 1999. № 11. С. 62–63.
- Питерских И. А., Кириченко В. Е., Первова М. Г., Кандакова В. В. Разработка государственного стандартного образца состава раствора совола // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67. № 8. С. 63–66.
- Будко А. Г., Михеева А. Ю., Крылов А. И. Метрологическое обеспечение измерения содержания диоксинов. Стандартный образец массовой доли диоксинов в животном жире // Стандартные образцы. 2018. Т. 14. № 3–4. С. 17–32.

7. Шохина О. С., Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П. и др. Разработка государственного вторичного эталона и стандартных образцов состава на основе газовой и жидкостной хроматографии // Стандартные образцы. 2017. Т. 13. № 1. С. 9–26.
8. Вихрова С. В., Рутенберг О. Л., Баринская Т. О. Разработка референтной методики измерений массовой концентрации токсикантов в биологических объектах // Сборник докладов Международной научно-технической конференции «МЕТРОЛОГИЯ-2019», Минск, 27–28 марта 2019 г., Минск: БелГим, 2019. С. 265–269.
9. Вихрова С. В., Рутенберг О. Л., Баринская Т. О. Измерение содержания токсикантов в биологических объектах. Опыт проведения аттестации методик измерений в области токсикологии // Сборник материалов III Международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений», Менделеево, Московская область, 9–11 октября 2018, Менделеево: ВНИИФТРИ, 2018.
10. Налобин Д. П., Осинцева Е. В. Стандартные образцы состава веществ: аттестация по процедуре приготовления // Стандартные образцы. 2006. № 2. С. 9–17.
11. Бурдун Г. Д., Марков Б. Н. Основы метрологии. М: Изд-во стандартов, 1972. 306 с.
12. Крылов А. И., Михеева А. Ю., Ткаченко И. Ю. Контроль органических компонентов. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений // Контроль качества продукции. 2017. № 11. С. 12–17.

References

1. Osintseva E. V., Medvedevskikh S. V., Kremleva O. N., Studenok V. V., Anfilatova O. V., Baratova N. S., *Reference materials*, 2014, no. 1, pp. 6–26.

2. Piteriskikh I. A., *Glavny Metrolog*, 2007, no. 5, pp. 26–28 (in Russian).
3. Piteriskikh I. A., *Measurement Techniques*, 1998, vol. 41, no. 11, pp. 1085–1088. DOI: 10.1007/BF02503879
4. Piteriskikh I. A., Dobrovinsky I. E., *Measurement Techniques*, 1999, vol. 42, no. 11, pp. 1094–1096. DOI: 10.1007/BF02504311
5. Piteriskikh I. A., Kirichenko V. E., Pervova M. G., Kandakova V. V., *Zavodskay laboratoriy*, 2001. vol. 67, no. 8, pp. 63–66 (in Russian).
6. Budko A. G., Mikheeva A. U., Krylov A. I., *Reference materials*, 2018, vol. 14, no. 3–4, pp. 17–32.
7. Shokhina O. S., Medvedevskikh M. U., Krasheninina M. P. & others, *Reference materials*, 2017, vol. 13, no. 1, pp. 9–26.
8. Vikhrova S. V., Rutenberg O. L., Barinskaya T. O., *Collection of reports of the International scientific and technical conference "METROLOGY-2019"*, Minsk, March 27–28, 2019, Minsk, Belarusian State Institute of Metrology Publ., 2019, pp. 265–269.
9. Vikhrova S. V., Rutenberg O. L., Barinskaya T. O., *Collection of materials of the III International scientific and technical conference "Metrology of physical and chemical measurements"*, Mendeleevo, Moscow region, October 9–11, 2018, Mendeleevo, VNIIFTRI Publ., 2018, pp. 194–197.
10. Nalobin D. P., Osintzeva E. V., *Reference materials*, 2006, no. 2, pp. 9–17.
11. Burdun G. D., Markov B. N., *Osnovy metrologii*, Moscow, Izdatelstvo standartov, 1972, 306 p. (in Russian).
12. Krylov A. I., Mikheeva A. U., Tkachenko I. U., *Kontrol kachestva produktziy*, 2017, vol. 11, pp. 12–17 (in Russian).

Дата поступления: 07.02.2020.

Дата принятия: 04.03.2020.

Development of reference materials with the composition of propyl and isopropyl alcohol solutions

Irina A. Piteriskikh¹, Svetlana V. Vikhrova¹, Nina G. Kovaleva², Tatyana O. Barynskaya³

¹Russian Research Institute for Metrological Service, Moscow, Russian Federation, e-mail: piteriskikh@vniims.ru, svikhrova@vniims.ru

²ECROSKHIM LTD, Saint Petersburg, Russian Federation, e-mail: kovaleva@ekroschim.ru

³Moscow scientific practical centre of addictology, Moscow, Russian Federation, e-mail: barto1605@yahoo.com

Certified reference materials (CRM) composed of propyl (11383-2019) and isopropyl (11384-2019) alcohols solutions were created for validation of measurement procedures and control of measurement errors of measurement results of mass concentrations of toxic substances (alcohol) in biological objects (urine, blood) and water. Two ways of establishing the value of the certified characteristic – mass concentration of propanol-1 or propanol-2 have been studied. The results obtained by the preparation procedure and comparison with the standard are the same within the margin of error.

Key words: certified reference materials, propanol-1, propanol-2, certified characteristic, preparation procedure, traceability, comparison to standard.